

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ DE CHIMIE

(Cinétique Chimique)

PAR

Serge BOURASSEAU

MAITRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

**Contribution à l'étude
des variations du travail d'extraction thermoélectronique
par la mesure du potentiel de contact
du dioxyde de titane pulvérulent, soumis à l'action
d'un rayonnement ultraviolet, sous atmosphère contrôlée**

Soutenue le 9 Mars 1972, devant la Commission d'Examen.

MM. S.-J. TEICHNER	Président
C. EYRAUD	} Examineurs
M. PRETTRE	
P. RICOL	
F. JUILLET	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1972

THESE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552611_0005

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ DE CHIMIE
(Cinétique Chimique)

PAR

Serge BOURASSEAU
MAITRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

**Contribution à l'étude
des variations du travail d'extraction thermoélectronique
par la mesure du potentiel de contact
du dioxyde de titane pulvérulent, soumis à l'action
d'un rayonnement ultraviolet, sous atmosphère contrôlée**

Soutenue le 9 Mars 1972, devant la Commission d'Examen.

MM. S.-J. TEICHNER	Président
C. EYRAUD.....	} Examineurs
M. PRETTRE	
P. RICOL.....	
F. JUILLET	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

—
1972

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J. H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	p 1
<u>CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES I</u>	p 5
I. A. <u>Théorie des bandes</u>	p 5
1 - Cas d'un cristal unidimensionnel	
2 - Cas d'un cristal tridimensionnel	
B. <u>Vibrations du réseau, impuretés, défauts</u>	p 8
1 - Vibrations thermiques des atomes	
2 - Défauts du réseau	
3 - Impuretés étrangères au réseau	
C. <u>Répartition énergétique des électrons et des trous dans un semiconducteur</u>	p 9
D. <u>Niveau de Fermi</u>	p 12
II. <u>DIFFERENCE DE POTENTIEL DE CONTACT</u>	p 13
A.1 Potentiel macroscopique et énergie des électrons dans un solide.....	p 13
A.2 Différence de potentiel de Galvani de deux métaux.....	p 13
A.3 Contact métal-semiconducteur, et théorie de la couche limite de Schottky.....	p 15
B. <u>Etats de surface</u>	p 16
C. <u>Différence de potentiel de contact et états de surface</u>	p 17
III. <u>ADSORPTION SUR LES SEMICONDUCTEURS</u>	p 18
A. <u>Introduction</u>	p 18
B. <u>Théories de l'adsorption sur les semiconducteurs</u>	p 19
1 - <u>Théorie de la couche limite ("Randschichttheorie")</u>	p 19
a - Cas du semiconducteur n	
b - Cas du semiconducteur p	
c - Variation de la chaleur d'adsorption Q d'une molécule avec le recouvrement	
. Barrière de Schottky	
. Barrière de Mott	
2 - <u>Théorie électronique de la catalyse</u>	p 21
a - Liaison "forte" et liaison "faible"	
b - Proportion relative des différentes formes chimisorbées à l'équilibre	
c - Catalyse hétérogène et chimisorption	

CHAPITRE II : RAPPELS THEORIQUES II.....	p 25
I. PROPRIETES DES SOLIDES HOMOGENES SOUMIS A UN RAYONNEMENT LUMINEUX..	p 25
A. Absorption des photons par un semiconducteur.....	p 25
B. Excitation des électrons d'un semiconducteur par les photons..	p 25
C. Phénomènes de capture.....	p 26
D. Phénomènes de recombinaison.....	p 26
E. Quasi-niveaux de Fermi.....	p 26
F. Photoconductivité.....	p 29
1 - Conductivité.....	p 29
2 - Photoconductivité.....	p 30
a - Durée de vie	
b - Photosensitivité	
c - Temps de réponse	
II. QUELQUES PROPRIETES DE SURFACE DES SEMICONDUCTEURS SOUMIS A L'ACTION D'UN RAYONNEMENT LUMINEUX.....	p 31
A. Photoconductivité.....	p 31
B. Photovoltage et variations des travaux d'extraction thermo- électronique et photoélectrique sous irradiation.....	p 32
1 - Effet de photovoltage.....	p 32
2 - Variation des travaux d'extraction thermoélectronique et photoélectrique sous irradiation.....	p 32
C. Théorie de la photosorption sur les semiconducteurs.....	p 33
CHAPITRE III : APPAREILLAGE - MATIERES PREMIERES TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	p 39
I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	p 39
A. Dispositif d'obtention du vide.....	p 40
B. Description de la cellule de mesure.....	p 41
C. Dispositif électronique de mesure de la DPC.....	p 42
1 - Principe de la méthode de Kelvin-Zisman.....	p 42
2 - Détection électronique.....	p 43
3 - Facteurs limitant la précision des mesures de la DPC.....	p 44
4 - Etude de l'électrode de référence.....	p 47
a - Choix de la source lumineuse	
b - Stabilité de l'électrode de référence	
II. MATIERES PREMIERES.....	p 51
1 - Dioxyde de titane.....	p 51
2 - Réactifs.....	p 51

III. <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	p 52
1 - <u>Préparation des échantillons</u>	p 52
2 - <u>Choix de la méthode d'introduction des gaz sélectionnés dans la cellule de mesure</u>	p 52
A. <u>Méthode "dynamique"</u>	p 52
B. <u>Méthode "statique"</u>	p 54
 CHAPITRE IV : <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION</u>	p 57
I. <u>RAPPELS SUR LE DIOXYDE DE TITANE</u>	p 57
II. <u>DEFINITION ET OBTENTION D'UN ETAT STANDARD</u>	p 59
1 - <u>Notations et conventions adoptées</u>	p 59
2 - <u>Etat standard et reproductibilité</u>	p 60
III. <u>ADSORPTION ET DESORPTION D'OXYGENE SUR UN ECHANTILLON NON STANDARDISE</u>	p 64
1 - <u>Adsorption</u>	p 64
2 - <u>Désorption</u>	p 65
IV. <u>PHOTODESORPTION D'OXYGENE SOUS VIDE POUR UN ECHANTILLON STANDARDISE</u>	p 66
1 - <u>Préparation de l'échantillon</u>	p 66
2 - <u>Photodésorption sous vide</u>	p 68
3 - <u>Interprétation de la valeur stationnaire de $\emptyset$ sous irradiation dans le vide, et après arrêt de l'irradiation</u>	p 70
V. <u>ADSORPTION D'OXYGENE DANS L'OBSCURITE PAR UN ECHANTILLON DE DIOXYDE DE TITANE STANDARDISE</u>	p 76
1 - <u>Résultats expérimentaux</u>	p 76
2 - <u>Formes d'oxygène chimisorbé</u>	p 76
3 - <u>Cinétique d'adsorption de l'oxygène - Barrière de Mott -</u>	p 77
4 - <u>Cinétique d'adsorption de l'oxygène - Barrière de Schottky -</u>	p 79
5 - <u>Discussion et Interprétation des résultats</u>	p 81
 <u>CONCLUSIONS</u>	p 85
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	p 87

INTRODUCTION

De nombreux travaux dans le vaste domaine de la catalyse hétérogène ont été tentés en vue d'une recherche de corrélations entre l'activité catalytique et la sélectivité des catalyseurs et certaines propriétés de ces solides. La prévision de l'activité catalytique d'une masse de contact dans une réaction désirée apparaît, en effet, d'un intérêt primordial du point de vue industriel. Bien que les problèmes fondamentaux soient complexes et souvent difficiles à aborder, certaines déductions théoriques peuvent faciliter grandement la compréhension de l'acte catalytique.

Il est reconnu depuis les travaux de LANGMUIR que les phénomènes de catalyse de contact sont en relation étroite avec l'adsorption des gaz sur les solides ^(1,2). Cette adsorption peut consister :

- soit en une adsorption physique (mettant en jeu des forces de Van der Waals) suivie d'une adsorption chimique (faisant intervenir des forces d'échange électroniques).
- soit directement en une adsorption chimique.

Qu'elle soit partiellement, ou entièrement covalente ou ionique, cette liaison gaz-solide, entraînant un transfert d'électrons entre les différentes phases en présence, a pour effet de modifier les propriétés électriques superficielles du solide. Toutefois les recherches effectuées dans ce sens sont relativement récentes, et ce n'est qu'au cours des vingt dernières années que furent élaborées les différentes théories électroniques de la catalyse. AIGRAIN et DUGAS ⁽³⁾, WEISZ ⁽⁴⁾, HAUFFE et ENGEL ⁽⁵⁾, BOUDART ⁽⁶⁾, ne considèrent que les formes chimisorbées ioniques. Il s'agit d'espèces formées par le transfert d'électrons du solide, sur les molécules souvent adsorbées physiquement. C'est ainsi que furent expliqués les faibles taux de recouvrement, constatés expérimentalement, de certains catalyseurs. Toutefois, quelques désaccords entre ces théories et l'expérience conduisirent VOLKENSTEIN ⁽⁷⁾ à faire intervenir deux formes chimisorbées, l'une neutre électriquement, l'autre ionique. Les différents auteurs cités montrèrent l'importance de deux facteurs :

- la position du niveau de Fermi à la surface du solide, relié de façon univoque à la concentration des porteurs de charge libres du solide, pour une température donnée.
- la barrière de potentiel de surface qui joue un rôle prédominant dans la vitesse de chimisorption.

Pour étudier les variations de ces deux paramètres, diverses techniques sont actuellement employées. Il s'agit de techniques dont le but est de modifier l'équilibre des espèces chargées par intervention d'un phénomène physique extérieur au système solide-gaz : champ électrique, diffraction d'électrons, irradiation par des rayonnements divers, etc...

Parmi ces différentes méthodes, l'irradiation par un rayonnement électromagnétique s'est révélée particulièrement appropriée : elle modifie en effet la concentration des porteurs de charge du solide, sans entraîner de modifications chimiques.

Dans les premiers travaux consacrés à l'étude de l'effet du rayonnement sur un solide ^(8,9), l'action spécifique de la lumière sur les gaz adsorbés par des couches métalliques, a été vérifiée expérimentalement. Pour TERENINE ⁽¹⁰⁾, cette action peut produire les effets suivants :

- une photodésorption du gaz adsorbé,
- une photoadsorption par le solide soumis à l'irradiation,
- une photodécomposition des espèces adsorbées,
- une photoréaction entre la surface irradiée et les molécules adsorbées.

A l'heure actuelle, ces différentes interactions sont interprétées à l'aide de quelques mécanismes généraux. Lorsqu'un solide est soumis à l'action d'un rayonnement d'énergie suffisante, il y a production de porteurs de charge libres, électrons et trous positifs. Les trous et les électrons peuvent se déplacer à l'intérieur du solide et être, soit piégés dans les défauts du réseau (ou les défauts de surface), soit se recombiner directement, ou indirectement par l'intermédiaire des centres de recombinaison. Les électrons, les trous, et les défauts, réagissent dans certaines conditions, à la surface du solide, avec les molécules adsorbées de la phase gazeuse. Certaines des molécules adsorbées physiquement peuvent être chimisorbées, ou inversement. De façon générale, on peut dire que la nature des liaisons adsorbat-adsorbant est modifiée, ainsi que la réactivité des espèces adsorbées. L'irradiation peut alors provoquer des variations dans la vitesse des réactions chimiques en agissant sur l'adsorption et la désorption. Il est ainsi légitime de considérer que l'action de la lumière entraîne dans certains cas des effets catalytiques par l'intermédiaire du solide irradié.

Récemment, il a été établi ⁽¹¹⁾ que le dioxyde de titane soumis à l'action d'un rayonnement ultraviolet, présentait des propriétés de photoadsorption ou de photodésorption selon la valeur de la pression partielle d'oxygène présente au-dessus du solide. De plus, ce solide, soumis à l'action du vide poussé, et en présence d'ultraviolet, pouvait être photoréduit. Ces observations, jointes à des mesures de photoconductivité, amènent à penser que l'oxygène s'ad-

sorbe sous des formes mobiles.

Grâce à des mesures de R.P.E. ⁽¹²⁾, il a été montré qu'une partie de cet élément est adsorbée sous forme de O_2^- . La labilité d'une ou des différentes espèces adsorbées, ainsi produites, est utilisée pour oxyder partiellement l'isobutane en acétone, en présence de TiO_2 soumis à l'action d'un rayonnement ultraviolet, à température ambiante ⁽¹³⁾.

Les différentes étapes du mécanisme qui composent cette réaction, mettent en jeu des espèces chargées et exercent une grande influence sur le travail d'extraction thermoélectronique $|e|$. $\emptyset$ du dioxyde de titane utilisé comme catalyseur. Aussi, a-t-il paru intéressant d'étudier successivement les propriétés superficielles de TiO_2 sous irradiation, dans le vide, sous oxygène, et en présence d'isobutane, en suivant les variations de $\emptyset$ par des mesures de différences de potentiel de contact. Cette étude doit permettre d'apporter des précisions sur la structure de surface de TiO_2 , sur les liaisons adsorbat-adsorbant dans les réactions catalytiques et éventuellement, de préciser dans quelles conditions certaines formes labiles d'oxygène présentent des réactivités différentes.

Dans le présent travail, il a donc été mis au point un dispositif expérimental permettant des mesures de $\emptyset$ sous irradiation, en utilisant une méthode de détection électronique, déjà réalisée au laboratoire en vue d'autres travaux ⁽¹⁴⁾.

Dans une première partie sont exposés les concepts généraux théoriques permettant l'étude des phénomènes électroniques dans les solides, en particulier les phénomènes de surface. L'aspect physico-chimique des interactions gaz-solide est précisé, ainsi que les différentes théories électroniques de la catalyse élaborées au cours des dernières années. Le dernier paragraphe est consacré à l'étude des modifications du solide soumis à l'action d'un rayonnement électromagnétique.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental, ainsi que le protocole opératoire utilisé.

Nous terminons en exposant les résultats expérimentaux obtenus et les conclusions qui en découlent.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES I

I. A) Théorie des bandes

La détermination des valeurs d'énergie correspondant aux différents états possibles des électrons d'un solide ne peut être réalisée qu'au moyen des méthodes de la mécanique quantique, en tenant compte de l'ensemble des électrons. La résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger à laquelle on aboutit étant impossible, il est indispensable de procéder aux simplifications suivantes :

- le cristal est supposé parfait (structure périodique idéale, et dimensions infinies).
- les atomes et les ions du réseau sont considérés au repos.
- seuls les électrons de valence sont pris en considération (ceux appartenant aux couches internes, donc fortement liés aux noyaux, interviennent peu dans les processus électroniques).
- au cours du développement mathématique, les interactions électrons-vibrations du réseau sont considérées comme étant des perturbations.

Ces simplifications permettent de ramener l'étude du problème à celle du modèle à un électron, en admettant que chaque électron de valence se déplace dans le même champ de potentiel périodique, somme du potentiel dû aux ions positifs du réseau entourés de leur cortège électronique interne et d'un potentiel moyen dû à tous les autres électrons de valence. Dans ces conditions, la solution du problème peut être obtenue à partir de deux approches différentes.

Dans la première méthode ⁽¹⁵⁾, les atomes du réseau sont supposés suffisamment éloignés les uns des autres pour que leurs interactions modifient peu les propriétés des atomes isolés. Les électrons de valence sont alors fortement associés à chaque atome, et leur influence sur l'ensemble du réseau peut être traitée comme une perturbation.

Dans la seconde approche, proposée par BLOCH ⁽¹⁶⁾ et WILSON ⁽¹⁷⁾, et appelée "modèle des bandes", il est admis que les électrons de valence, "libres", appartiennent à tout le cristal, et que leurs propriétés sont modifiées par le potentiel périodique du réseau, au cours de leurs déplacements.

1 - Cas d'un cristal unidimensionnel :

Dans la théorie des bandes, le modèle unidimensionnel de Kronig et Penney ⁽¹⁸⁾, généralement utilisé, permet d'expliquer les propriétés des électrons dans le solide. KRONIG et PENNEY supposent que l'existence d'un potentiel

périodique δ dans le réseau doit être considérée comme étant une approximation du potentiel réel. Compte tenu des hypothèses supplémentaires que constituent les conditions limites cycliques, l'expression de la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger est de la forme : $\psi(x) = u_k(x) \cdot e^{ikx}$, dans laquelle $u_k(x)$ représente une fonction ayant la périodicité du réseau (k est le nombre d'onde supposé réel, et x la coordonnée de position). A partir de ce résultat, il est établi que le spectre d'énergie des électrons est constitué de bandes d'énergie permises, séparées par des bandes dites interdites. A l'intérieur de chacune des premières, l'énergie E est une fonction multiforme de k , $E(k)$, et périodique en k , ce qui permet de localiser les valeurs de k dans un intervalle compris entre $-\pi/a$ et $+\pi/a$ (a étant le paramètre du réseau). Cet intervalle est désigné du nom de première zone de Brillouin.

Lorsqu'un électron est soumis à l'action d'une force extérieure au réseau (due, par exemple, à la présence d'un champ électrique qui ne perturbe pas la structure de bandes), le calcul établit qu'il se comporte comme un électron libre, de charge $-|e|$, ($|e|$: valeur absolue de la charge de l'électron), et de masse fictive $m^* = \hbar^2 (d^2E/dk^2)^{-1}$, $\hbar$ étant la constante de Planck divisée par 2π . Cette masse, appelée "masse effective", varie lorsque l'électron "se déplace" dans le schéma des bandes. C'est ainsi qu'elle est positive en bas de bande, et négative en haut. La notion de masse effective a été introduite en vue d'obtenir une analogie dynamique avec la relation $\vec{F} = m\vec{y}$, applicable au cas d'un électron libre. C'est le fait de ne pas tenir compte implicitement, dans cette relation, des forces internes considérables exercées par le réseau sur l'électron, qui conduit à la nécessité d'envisager l'existence d'une masse variant en fonction du nombre d'onde. Cette raison a conduit à désigner du nom d'électrons "quasi-libres", les électrons se déplaçant dans le réseau. Le remplissage des bandes par les électrons se fait en commençant par la bande d'énergie la plus faible, et en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli. Trois cas possibles sont à considérer :

- si $T = 0^\circ \text{ K}$, la bande de valence est pleine, et la bande de conductivité totalement vide. Le solide est désigné du nom de semiconducteur ou d'isolant, suivant l'importance de la "largeur" de la bande interdite. Pour un semiconducteur, cette largeur est faible (1 à 2 e.V), alors que pour un isolant, elle est de l'ordre de plusieurs électron-volt.

- on se trouve en présence d'un métal si, à cette même température, la dernière bande renfermant des électrons n'est que partiellement remplie.

Au zéro absolu, la conduction des métaux est due au grand nombre d'électrons quasi-libres présents dans la bande de conductivité et susceptibles de se déplacer, c'est-à-dire de passer de l'état énergétique qu'ils occupent à un

autre état de la bande de conductivité. Les électrons présents dans la bande de valence et ceux présents dans les autres bandes supposées pleines, ne contribuent pas à la conductivité. En effet, sous l'action d'une force extérieure (due à l'application d'un champ électrique par exemple), les électrons d'une bande pleine se comportent différemment. Ceux dits "haut de bande" ont une masse effective négative et sont décélérés, à la différence des électrons "bas de bande", dont la masse effective est positive, et qui sont accélérés. Il en résulte une vitesse moyenne nulle pour l'ensemble des électrons, d'où une contribution nulle au courant total.

Dans le cas des semiconducteurs dits intrinsèques, ou des isolants, certaines de leurs bandes sont totalement pleines, et les autres entièrement vides. Dans ces conditions, le courant est nul à $T = 0^\circ\text{K}$. Lorsque la température absolue n'est plus nulle, certains électrons de la bande de valence sont excités thermiquement et passent dans la bande de conductivité des semiconducteurs, et même des isolants si la bande interdite n'est pas suffisamment large, en donnant naissance à des électrons quasi-libres. Toutefois, pour les isolants, à température modérée, ce nombre d'électrons étant très faible, le courant d'électrons est négligeable, alors que pour les semiconducteurs la conductivité est appréciable. La notion d'isolant ou de semiconducteur dépend donc pour une large part, de la température à laquelle le solide est considéré. Précisons que les variations de la conductivité des métaux, avec la température, sont faibles et que le coefficient de température de la conductivité est négatif.

Un résultat intéressant de la théorie des bandes est relatif à l'existence d'une conduction par trous dans les semiconducteurs. Quand des électrons du haut de la bande de valence, de masse effective négative, passent dans la bande de conductivité, ils laissent à la "place" qu'ils occupaient, des états vacants, appelés "trous", qui ont tendance à être occupés par les électrons restés dans la bande de valence. Le calcul montre que l'existence de ces états vacants engendre un courant équivalent, à celui créé par des particules fictives de masse effective positive, et de charge $+|e|$. A l'intérieur d'un semiconducteur intrinsèque, il existe donc à la fois une conduction par électrons et une conduction par trous, qui s'ajoutent.

2 - Cas d'un cristal tridimensionnel :

Les considérations précédentes sur la théorie des bandes, valables pour un modèle de solide unidimensionnel, peuvent être étendues à un cristal tridimensionnel, la coordonnée x de position étant remplacée par le vecteur de position $\vec{r}$, et le nombre d'onde k par le vecteur d'onde $\vec{k}$. La première zone de Brillouin devient un volume. Dans le cas général, les électrons et les trous ont

une masse effective tensorielle à neuf composantes. En choisissant un système de coordonnées selon les axes principaux du tenseur, celui-ci peut être diagonalisé et se réduit à trois composantes. Lorsque les masses effectives, le long des trois axes principaux du tenseur, sont égales, la masse est un scalaire comme dans le cas unidimensionnel.

Dans les problèmes de recherche courants, la masse scalaire est pratiquement la seule utilisée.

B) Vibrations du réseau, impuretés, et défauts

Les principaux types "d'écart" que peut présenter un réseau périodique parfait, sont : 1) les vibrations thermiques des atomes, 2) les défauts de structure du réseau cristallin, 3) les impuretés étrangères.

Les défauts et les impuretés introduisent des états d'énergie localisés dans la bande interdite. Ils jouent un rôle important dans les processus de piégeage et de recombinaison.

1 - Vibrations thermiques des atomes :

En raison de l'agitation thermique, les atomes du cristal oscillent continuellement autour d'une position d'équilibre moyenne. Leurs énergies de vibration sont quantifiées en unités d'énergie appelées phonons, qui interagissent avec les électrons du réseau.

2 - Défauts du réseau :

Les deux classes de défauts principalement rencontrés dans le réseau cristallin consistent :

- en des dislocations : ensembles de défauts situés le long d'une ligne, et dues au glissement relatif de plans réticulaires.
- en des défauts ponctuels. Ils proviennent soit de sites vides normalement occupés par des atomes en position réticulaire, soit d'atomes du réseau en position interstitielle. Une lacune et le déplacement d'un atome en position interstitielle peuvent apparaître simultanément (défaut de Frenkel). Les atomes interstitiels peuvent migrer vers la surface. La lacune ainsi créée est alors appelée "défaut de Schottky".

3 - Impuretés étrangères au réseau :

Les impuretés jouent un grand rôle au sein des solides, car même dans les cristaux les plus purs que l'on sache préparer, il existe au moins 10^{11} à 10^{12} atomes étrangers par centimètre cube ⁽¹⁹⁾. Un atome étranger peut s'insérer dans le réseau cristallin, de deux manières possibles : soit en occupant la place

d'un atome du cristal, (impureté substitutionnelle), soit un site entre les atomes (impureté interstitielle).

Les impuretés substitutionnelles peuvent être intentionnellement ajoutées (dopes) pour créer des porteurs libres à des concentrations déterminées, ce qui engendre un nouveau type de conductivité appelée "extrinsèque", laquelle s'ajoute à la conductivité intrinsèque souvent négligeable devant la précédente, aux températures modérées. Ainsi l'introduction dans un cristal covalent, d'atomes substitutionnels ayant une valence supérieure crée généralement des niveaux "donneurs" situés juste en-dessous de la bande de conductivité, et qui par un faible apport d'énergie thermique sont ionisés en cédant les électrons en excès, à la bande de conductivité.

De même, l'introduction en position réticulaire d'atomes de valence inférieure, crée des niveaux "accepteurs" situés juste au-dessus de la bande de valence. De tels niveaux peuvent capter facilement des électrons voisins et libérer ainsi des trous dans la bande de valence.

Le diagramme d'un semiconducteur extrinsèque, dans le cas général, est représenté sur la figure 1. (compte non tenu de la surface). Ce diagramme de bandes n'est toutefois valable que pour de faibles concentrations en donneurs et en accepteurs.

C) Répartition énergétique des électrons et des trous dans un semiconducteur

Le calcul des niveaux d'énergie possibles pour les électrons dans un semiconducteur, nécessite la connaissance de la fonction $E(k)$, pour le type de cristal considéré. $E(k)$ permet alors de déterminer facilement $N(E)$, densité d'états électroniques par unité d'énergie. En fait, le calcul théorique -d'une très grande complexité- n'est que rarement possible. En général, les régions qui présentent le plus d'intérêt, sont le haut de la bande de valence pour les trous et le bas de la bande de conductivité pour les électrons. En effet, dans de nombreuses conditions expérimentales, les porteurs libres qui interviennent dans les phénomènes physiques sont localisés dans ces deux régions. C'est le cas, en particulier, des expériences réalisées au cours du présent travail. Dans de telles conditions, le calcul du nombre d'états électroniques aux extrema des bandes (minimum de la bande de conductivité et maximum de la bande de valence) est grandement simplifié. En affectant une masse scalaire aux électrons, et compte tenu du fait que les surfaces isoénergétiques correspondent, dans l'espace des k , à des sphères, on établit que la densité $N(E)$ des états électroniques au bas de la bande de conductivité est telle que :

$$N(E) = (4 \pi / h^3) (2 m_n^*)^{3/2} E^{1/2}$$

h : constante de Planck
 m_n^* : masse effective des électrons

E : énergie des électrons

L'occupation de ces états requiert l'application des statistiques de Fermi-Dirac et du principe de Pauli. C'est ainsi que le nombre d'électrons présents dans l'intervalle d'énergie dE , à l'équilibre thermique, est le produit du nombre d'états disponibles dans cet intervalle, et de la fonction de distribution de Dirac $f_n(E) = 1 / (1 + \exp[(E - E_F) / kT])$, laquelle représente la probabilité pour qu'un électron ait son énergie comprise entre E et $E + dE$. E_F représente l'énergie du niveau de Fermi, ou potentiel électrochimique des électrons. Une étude mathématique de la fonction de Fermi-Dirac au zéro absolu, montre qu'elle est égale à 1 pour $E \leq E_F$, et à zéro pour $E > E_F$. A des températures modérées (300°K), ces valeurs ne sont que très peu modifiées, la fonction variant rapidement de 0 à 1, au voisinage de E_F dans un intervalle de quelques kT . A toute température, la probabilité d'occupation au niveau de Fermi est 1/2 (point d'inflexion).

La répartition des trous sur les niveaux d'énergie disponibles est évidemment donnée par la fonction $f_p(E) = 1 - f_n(E)$ dans laquelle $f_p(E) = 1 / (1 + \exp[(E_F - E) / kT])$ représente la probabilité pour qu'un état ne soit pas occupé par un électron. Comme $f_n(E)$, $f_p(E)$ varie rapidement de 0 à 1, au voisinage du niveau de Fermi.

Le nombre d'électrons libres n dans la bande de conductivité d'un semiconducteur intrinsèque, est donné par la relation :

$$n = \int_{E_c}^{E_c + L_c} N(E) \cdot f_n(E) dE \quad (I.1)$$

dans laquelle E_c et $E_c + L_c$ représentent respectivement les limites inférieure et supérieure de la bande de conductivité. Dans le cas où la largeur de la bande interdite est grande devant kT , la densité d'électrons libres est suffisamment faible pour qu'on puisse négliger le facteur 1 devant $\exp[(E - E_F) / kT]$, dans la fonction $f_n(E)$. La distribution de Fermi-Dirac se réduit alors à une distribution de Boltzmann. Le niveau de Fermi étant assez éloigné des limites de bandes, le semiconducteur est dit non dégénéré. Avec l'approximation des surfaces isoénergétiques sphériques, et en prenant $+\infty$ pour limite supérieure de la bande de conductivité, l'équation (I.1) donne :

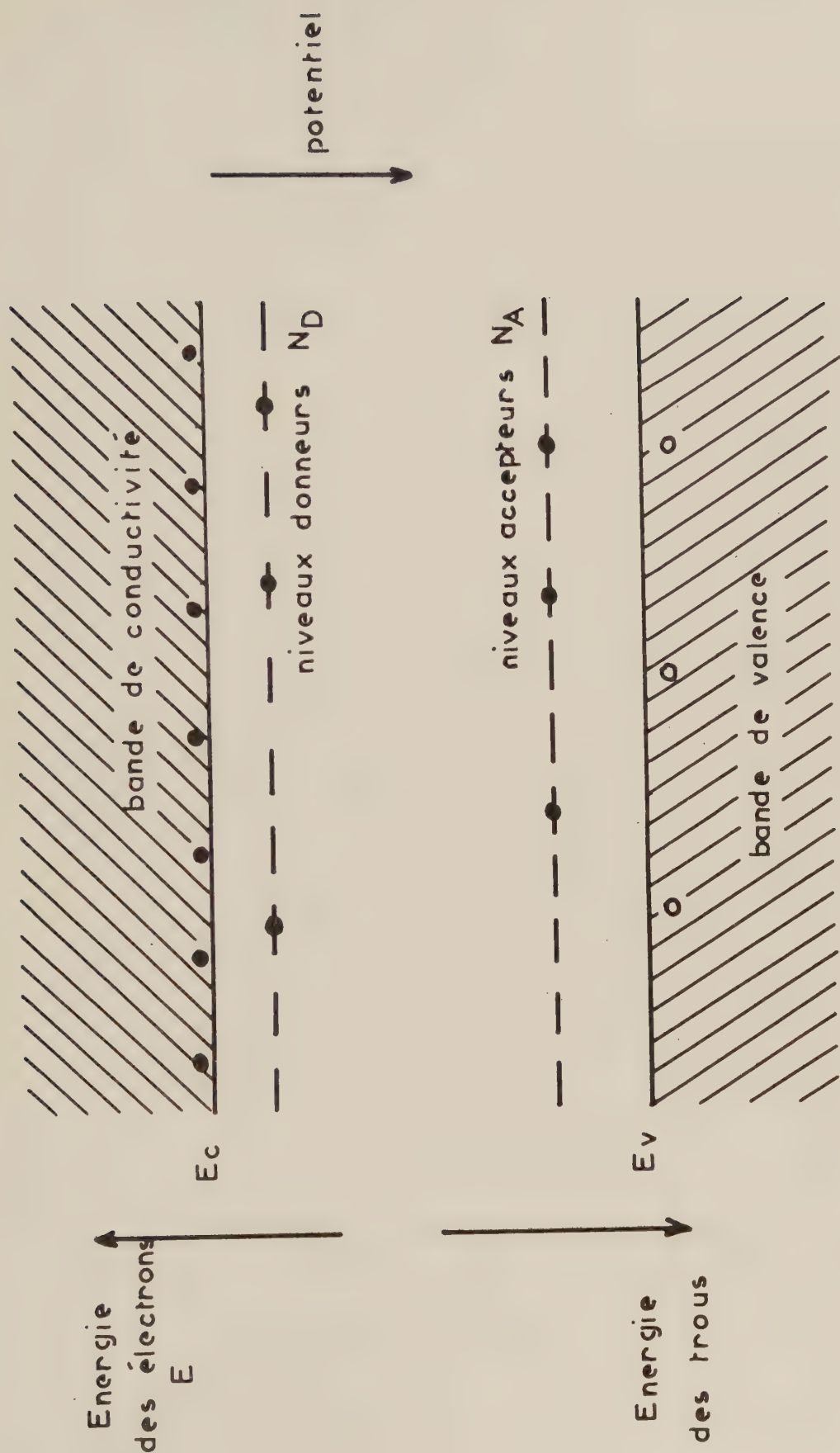
$$n = N_c \cdot e^{-(E_F - E_c) / kT} \quad (I.2)$$

avec :

N_c : densité effective d'états au bas de la bande de conductivité

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

m_n^* : masse effective des électrons au bas de la bande de conductivité.



● : électron
○ : trou

FIGURE 1 - Diagramme de bandes d'un semiconducteur extrinsèque homogène.

Avec les mêmes approximations, la densité de trous libres p au sommet de la bande de valence, est :

$$p = N_V e^{-[(E_F - E_V)/kT]} \quad (I.3)$$

avec :

N_V : densité effective d'états au sommet de la bande de valence

$$N_V = 2 \left(2\pi m_p^* kT/h^2 \right)^{3/2}$$

m_p^* : masse effective des trous au sommet de la bande de valence.

Pour un semiconducteur intrinsèque, le nombre de trous est égal au nombre d'électrons :

$$n = p = n_i$$

Les équations (I.2) et (I.3) conduisent au niveau de Fermi pour un semiconducteur intrinsèque $E_F^{(i)}$, soit :

$$E_F^{(i)} = \frac{1}{2} (E_C + E_V) - \frac{1}{2} kT \text{Log} \left(\frac{N_C}{N_V} \right) \quad (I.4)$$

L'équation (I.4) montre que le niveau de Fermi $E_F^{(i)}$ se trouve exactement au milieu de la bande interdite, dans les deux cas suivants : lorsque $m_n^* = m_p^*$, ou lorsque le système est à la température du zéro absolu. En fait, si m_n^* est différent de m_p^* , $E_F^{(i)}$ s'écarte très peu de cette position puisque le rapport m_n^*/m_p^* intervient logarithmiquement. De même, les variations de $E_F^{(i)}$ avec la température, étant de l'ordre de kT , sont faibles.

La loi de distribution des électrons dans les niveaux d'impuretés localisés dans la bande interdite, est en général différente de la fonction de Fermi-Dirac. Elle dépend de la nature et des caractéristiques des centres d'impuretés ou de défauts. Dans le cas où le centre est associé à un seul niveau d'énergie E_t , et qu'il peut émettre un seul électron dans la bande de conductivité, la probabilité d'occupation d'un tel centre est :

$$f_n(E_t) = \frac{1}{1 + (g_0/g_1) \exp[(E_t - E_F)/kT]} \quad (I.5)$$

avec :

g_0 : nombre d'états dégénérés du centre lorsque celui-ci est vide

g_1 : nombre d'états dégénérés du centre lorsque celui-ci est occupé.

Il est commode de définir un "niveau d'énergie effectif" du centre,

$$E_t^f = kT \text{Log} (g_0/g_1) + E_t$$

appelé aussi "énergie libre" du centre.

L'équation (I.5) donne alors :

$$f_n(E_t^f) = \frac{1}{1 + \exp[(E_t^f - E_F)/kT]} \quad (I.6)$$

fonction analogue à la fonction de Fermi-Dirac pour les électrons libres.

Pour un semiconducteur extrinsèque (type n ou p), le nombre de porteurs libres est encore donné par les équations (I.2) et (I.3), mais l'équation (I.4) n'est plus valable, car $n \neq p$. La valeur de l'énergie du niveau de Fermi est obtenue en écrivant la condition de neutralité électrique. Il s'agit d'une équation quadratique en $e^{E_F/KT}$, résolue dans le cas général par des méthodes graphiques, et explicitement dans certains cas limites. En particulier, pour un semiconducteur n présentant une densité N_D de niveaux donneurs situés à quelques kT en dessous du bas de la bande de conductivité, les niveaux donneurs sont presque tous ionisés à température ambiante, d'où :

$$\begin{aligned} n &\approx N_D \\ (I.2) \implies N_D &= N_C \exp \left[+ (E_F - E_C)/kT \right] \\ \text{et } E_F &= E_C - kT \text{ Log } (N_C/N_D) \end{aligned} \quad (I.7)$$

Le niveau de Fermi est situé plus près de la bande de conductivité que de la bande de valence. Il se rapproche du bas de la bande de conductivité quand N_D augmente. Lorsque $N_D \geq 0,1 N_C$ (condition de dégénérescence) la limite de validité de l'équation (I.7) est atteinte. E_F est alors situé environ à $2 kT$ au-dessous de E_C .

Les mêmes raisonnements sont applicables à un semiconducteur p. Le niveau de Fermi est situé plus près de la bande de valence que de la bande de conductivité, et se rapproche du sommet de la bande de valence lorsque la densité N_A d'impuretés acceptrices augmente. Dans ce cas :

$$E_F = E_V + kT \text{ Log} \left(\frac{N_V}{N_A} \right) \quad (I.8)$$

expression valable pour $N_A \leq 0,1 N_V$.

D) Niveau de Fermi

Le calcul de la probabilité d'occupation d'un état quantique d'énergie E par un électron, montre que cette probabilité est égale à la fonction de distribution de Dirac $1/1 + \exp \left[(E - E_F)/kT \right]$ où E_F est l'énergie du niveau de Fermi. Une démonstration thermodynamique permet de montrer que E_F est égal au potentiel électrochimique des électrons.

Le potentiel électrochimique μ_i^a du constituant i dans la phase a est défini par :

$$\mu_i^a = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

où G est l'enthalpie libre de Gibbs correspondant à la phase considérée et n_i

le nombre de moles du constituant i qu'elle contient. Cette définition thermodynamique fait intervenir l'énergie globale, sans préciser les contributions respectives de l'énergie chimique et de l'énergie électrostatique.

Cependant, on considère habituellement que le potentiel électrochimique est la somme de deux termes, l'un relatif aux forces chimiques, l'autre aux forces électrostatiques, soit :

$$\overline{\mu}_i^a = \mu_i^a + Z_i F \varphi^a \quad (I.9)$$

ou μ_i^a est le potentiel chimique du constituant i dans la phase a , Z_i son électrovalence algébrique, φ^a le potentiel de Galvani, le symbole F correspondant à un faraday. Aucun des deux termes du second membre de l'équation (I.9) n'étant mesurable séparément, ce dédoublement est discuté par certains auteurs qui lui dénie un sens physique ⁽²⁰⁾.

La propriété essentielle du potentiel électrochimique relatif à une espèce chargée, est de conserver la même valeur, quelle que soit la phase à laquelle ce constituant appartient, à condition toutefois que ces phases soient en équilibre thermique. C'est cette égalité qui permet d'établir que la différence de potentiel de Volta entre deux solides, est égale à la différence de leur potentiel d'extraction thermoélectronique.

II. DIFFERENCE DE POTENTIEL DE CONTACT

A.1. Potentiel macroscopique et énergie des électrons dans un solide

Dans le diagramme de bandes d'un semiconducteur extrinsèque (figure 1, p. 8), il n'a été envisagé que le point de vue microscopique de l'énergie des électrons dans le solide, c'est-à-dire l'énergie associée à l'existence des forces de liaison que le cristal exerce sur l'électron. Elle est parfois désignée du nom de "fraction cristalline" de l'énergie ^(21a). En fait, il faut ajouter à cette dernière une énergie électrostatique $-|e| \cdot V$, associée à l'existence du potentiel macroscopique V dû à la présence de charges superficielles ou volumiques, couches dipolaires, etc... Le diagramme de bandes d'un semiconducteur homogène, représenté sur la figure 2, tient compte de l'existence de ce potentiel. Le potentiel macroscopique ainsi défini joue un rôle important dans l'étude expérimentale des phénomènes de surface relatifs aux métaux et aux semiconducteurs, parce qu'il permet de mesurer les différences de potentiel de contact.

A.2. Différence de potentiel de Galvani de deux métaux

La figure 3 représente deux métaux I et II qui étaient séparément en équilibre thermique au moment du contact. Considérons l'ensemble que consti-

tuent ces deux métaux au moment où le contact vient d'être établi, donc à un instant où cet ensemble n'a pas encore atteint son état d'équilibre thermique. Dans les diagrammes utilisés, les niveaux de Fermi E_{F1} et E_{F2} sont horizontaux, mais différents. Dès que le contact est réalisé, des électrons passent du métal I dans le métal II puisque $E_{F1} > E_{F2}$, jusqu'à obtention de l'équilibre thermique lequel est réalisé à partir du moment où $E_{F1} = E_{F2}$. Soit E_{c1} et E_{c2} les limites inférieures de la bande de conductivité. Elles constituent des énergies caractéristiques du cristal, car elles ne varient pas, ainsi d'ailleurs que ϵ_1^- et ϵ_2^- , lesquelles sont déterminées par les concentrations électroniques dans chaque métal. Seules les énergies $|e| \cdot V_1$ et $|e| \cdot V_2$, V_1 et V_2 étant les potentiels macroscopiques (figure 4), varient jusqu'à l'égalisation des niveaux de Fermi. La différence ainsi produite entre les potentiels macroscopiques des deux métaux constitue la différence de potentiel de Galvani ou différence de potentiel intermétallique. Une des propriétés intéressantes de la différence de potentiel de Galvani résulte du fait que la somme des différences de potentiel de Galvani présentes dans une chaîne fermée constituée de différents métaux, est nulle.

Cependant, la représentation de la figure 4 doit être complétée, en raison de la formation spontanée à la surface du métal, d'une couche dipolaire (21b), due :

- aux électrons projetés légèrement hors du métal, par agitation thermique, mais dont l'énergie est trop faible pour qu'ils quittent le solide. Ils forment alors des dipôles avec les ions positifs de surface.
- aux ions des couches superficielles. Ces ions soumis à l'action dissymétrique des forces cristallines, occupent des positions présentant une déviation par rapport à celles du réseau, et sont responsables de l'apparition de charges superficielles.
- aux atomes et molécules étrangers qui recouvrent la surface du métal. La présence de cette couche dipolaire entraîne (figure 5) une brusque variation du potentiel à la surface du métal, de valeur inconnue δ_1 et δ_2 . La différence entre les potentiels superficiels cesse d'être égale à la différence de potentiel de Galvani. Elle constitue la différence de potentiel de Volta, ou différence de potentiel de contact (DPC), laquelle, contrairement à la différence de potentiel de Galvani, peut être mesurée expérimentalement. Le travail d'extraction thermoélectronique $|e| \cdot \phi$ est défini comme représentant l'énergie nécessaire pour amener un électron appartenant à l'intérieur du solide et possédant une énergie égale à celle du niveau de Fermi, jusqu'en un point extérieur très voisin de la surface du solide (c'est-à-dire hors de portée des forces chimiques), dans le vide. La figure 5 montre alors que la DPC de deux métaux est égale à la différence de leurs travaux d'extraction thermoélectronique, divisée par $|e|$.

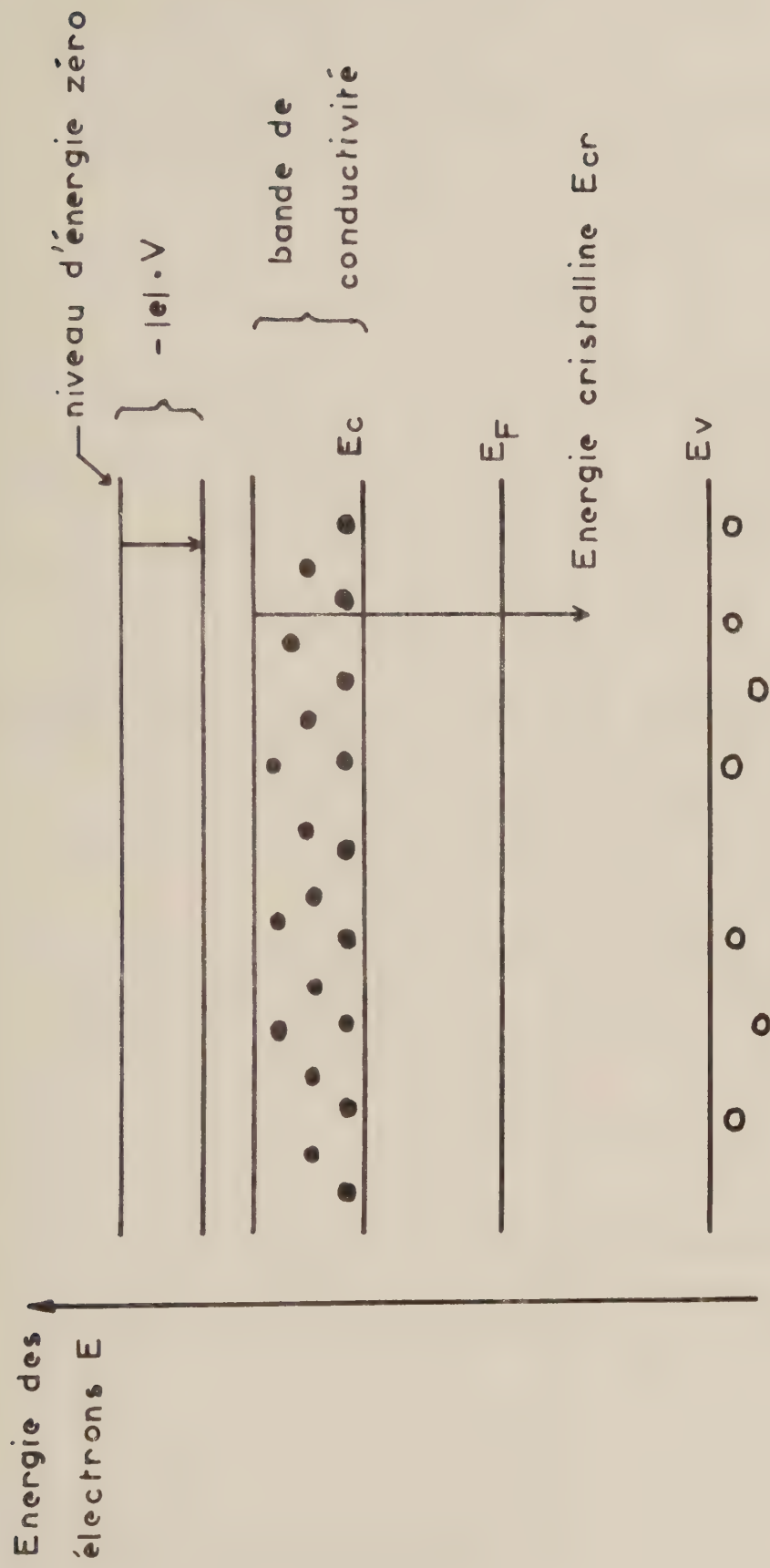


FIGURE 2 - Diagramme de bandes d'un semiconducteur compte tenu du potentiel macroscopique.

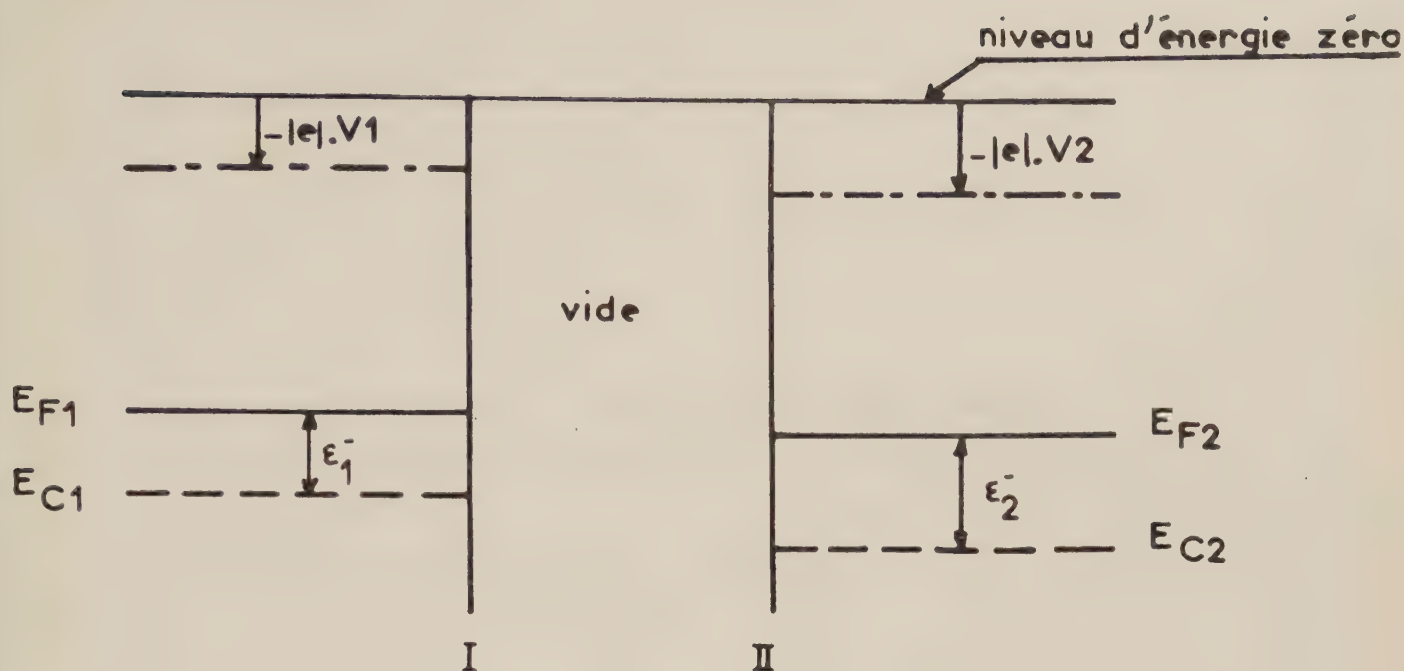


FIGURE 3 - Diagramme de bandes de deux métaux isolés l'un de l'autre.

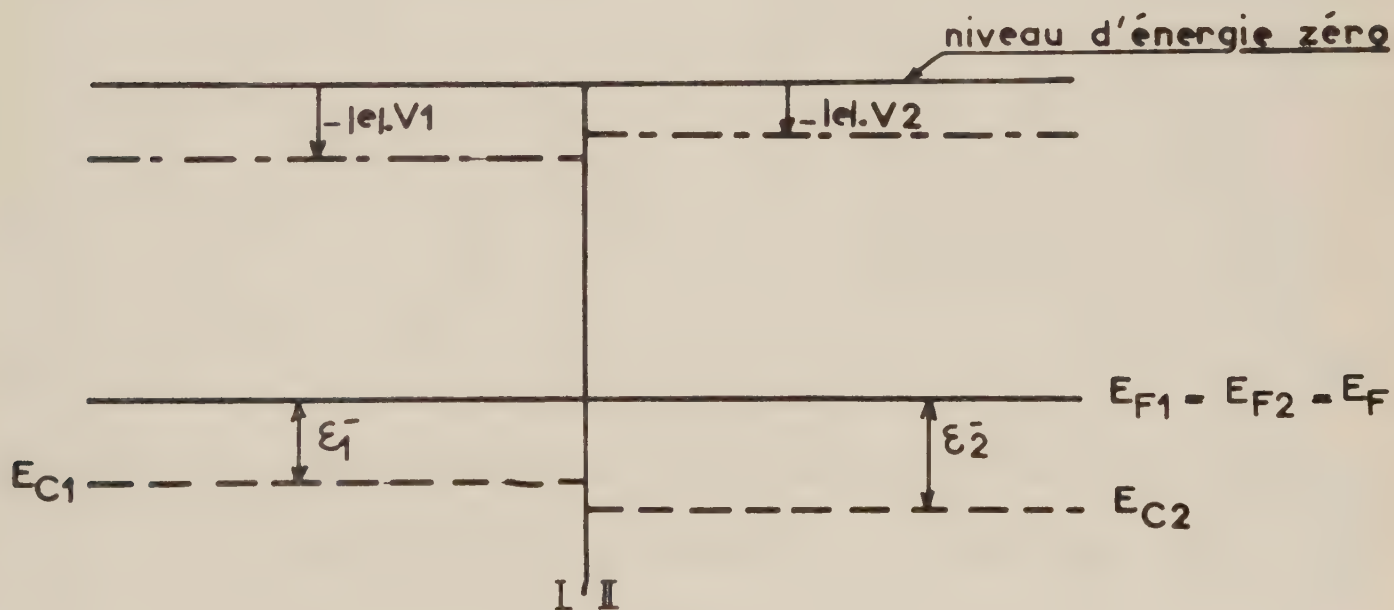


FIGURE 4 - Diagramme de bandes de deux métaux en équilibre thermique.

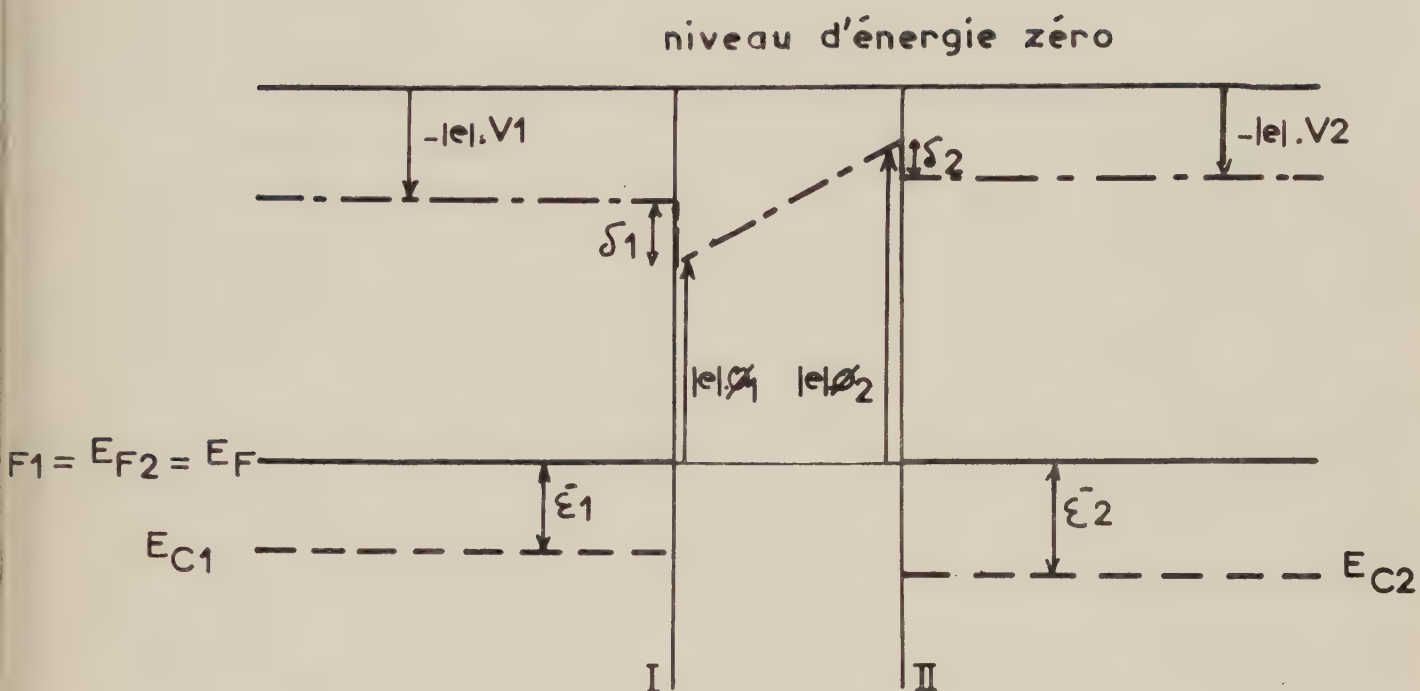


FIGURE 5 _ Diagramme de bandes de deux métaux, en équilibre thermique, compte tenu des couches dipolaires.
(D'après E.SPENKE, réf. 21b).

A.3. Contact métal-semiconducteur, et théorie de la couche limite de Schottky

Considérons le diagramme de bandes d'un métal et d'un semiconducteur n , séparés l'un de l'autre par le vide (figure 6a). Sur les schémas de la figure 6, le niveau zéro, qui peut être choisi arbitrairement, n'est plus représenté. La représentation du potentiel macroscopique a été volontairement omise. En effet, les niveaux d'énergie des bandes (haut de la bande de valence et bas de la bande de conductivité en particulier), suivent exactement les variations du potentiel macroscopique ⁽²²⁾. Le niveau d'énergie zéro pouvant être pris arbitrairement, il est possible d'identifier l'énergie due au potentiel macroscopique, soit à E_C , soit à E_V , soit à un niveau égal à E_C ou E_V à une constante près. Le symbole χ désigne le travail qu'il faut fournir pour amener un électron du bas de la bande de conductivité jusqu'en un point de la surface libre, très voisin du solide. χ constitue l'affinité électronique du semiconducteur. Représentons par $|e|. \phi_M$ et $|e|. \phi_{Se}$ les travaux d'extraction thermoélectronique du métal, et du semiconducteur, et par E_{FM} et E_{FSe} les niveaux de Fermi correspondants.

Sur la figure 6a, le métal et le semiconducteur sont isolés l'un de l'autre. L'énergie au niveau du vide est figurée par une horizontale, pour rappeler que les électrons ont la même énergie dans tout l'espace libre. Examinons le cas où l'équilibre thermique est réalisé entre les deux solides, dont les surfaces libres restent cependant éloignées. Des électrons passent du semiconducteur dans le métal, jusqu'à ce que les deux niveaux de Fermi soient alignés. Il résulte du transfert d'électrons d'un solide à un autre, que la neutralité électrique n'est plus assurée dans une région voisine de la surface. Il se crée ainsi à l'intérieur de chaque solide une charge d'espace, qui provoque une variation du potentiel macroscopique. Le transfert d'électrons étant peu important, l'incurvation des bandes est très faible dans le semiconducteur et négligeable dans le métal, car le champ électrique dû aux variations du potentiel macroscopique est très faible devant le champ cristallin (figure 6b). Les deux solides étant éloignés l'un de l'autre, la DPC est localisée presque entièrement entre les niveaux du vide, du métal et du semiconducteur.

La figure 6c correspond au cas où le métal et le semiconducteur sont rapprochés à quelques distances interatomiques. La courbure de bandes s'est alors accentuée, et pratiquement toute la chute de potentiel a lieu dans la région de charge d'espace. Cette différence de potentiel correspond à la DPC des deux solides lorsque ceux-ci étaient éloignés.

Le potentiel de surface du semiconducteur V_s est donné par :

$$-|e|. V_s = |e|. \phi_M - |e|. \phi_{Se} = |e|. \phi_M - \chi - \epsilon^- \quad (I.10)$$

La relation (I.10) montre que V_s dépend du travail d'extraction du métal, de l'affinité et de la conductivité du semiconducteur. Toutefois de nombreuses expériences réalisées sur le germanium et le silicium ont établi que V_s était pratiquement indépendant du métal et de la conductivité du semiconducteur. Pour expliquer ce désaccord, BARDEEN ⁽²³⁾ fait intervenir l'existence d'états de surface situés dans la bande interdite.

B. Etats de surface

Il a été souligné, dans un paragraphe antérieur, que le calcul de l'énergie et de la répartition des électrons dans un solide homogène établit que l'application des conditions cycliques aux solutions de l'équation de Schrödinger conduit à des expressions de la forme $\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, dans laquelle $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ présente la périodicité du réseau et où $\vec{k}$ constitue le vecteur d'onde. $\psi(\vec{r})$ devant représenter une probabilité de présence identique dans chaque cellule élémentaire, les valeurs des composantes de $\vec{k}$ doivent être réelles. Ces conditions correspondent à l'existence des bandes d'énergie permises, alors que les valeurs complexes de $\vec{k}$ ne sont compatibles qu'avec l'existence de bandes interdites. TAMM ⁽²⁴⁾ a toutefois pu établir que les valeurs complexes de $\vec{k}$, peuvent correspondre à des états quantiques ayant un sens physique. En effet, pour des valeurs complexes de $\vec{k}$, $\psi(\vec{r})$ décroît exponentiellement de la surface vers l'intérieur. Il en résulte que la fonction d'onde décrit donc bien un état localisé.

Les états de surface sont classés, d'après leur origine, en deux catégories : les états de Tamm et les états de Shockley :

- les états de Tamm existent lorsque le potentiel périodique du réseau se termine asymétriquement, et lorsque les atomes sont assez éloignés les uns des autres. Ils se groupent en une bande d'énergie, soit située dans la zone interdite soit recouvrant partiellement la bande permise d'où ils proviennent.

- les états de Shockley existent lorsque le potentiel du réseau se termine symétriquement à la surface, et lorsqu'une forte interaction s'exerce entre les atomes.

Du point de vue physique, les états de Tamm sont attribués à la déformation du réseau, alors que ceux de Shockley sont dus aux liaisons insaturées de la surface. En tenant compte des états de surface partiellement occupés par les électrons, le diagramme de bandes d'un semiconducteur n est représenté sur la figure 7. (Les niveaux donneurs ont été omis). δ correspond à la variation de potentiel due à la couche dipolaire (Elle figure sur le diagramme avec une certaine épaisseur). Dans un semiconducteur réel, les régions suivantes peuvent être distinguées.

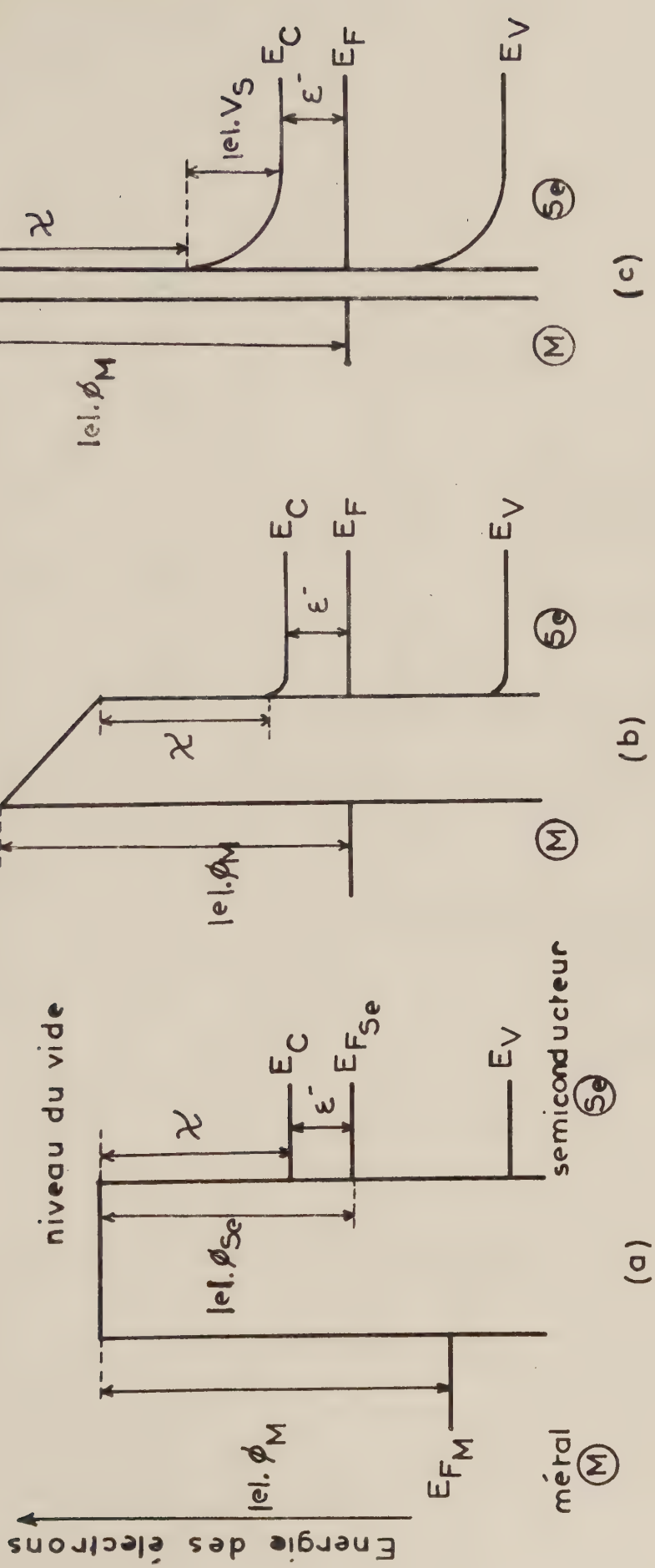


FIGURE 6 - Contact métal - semiconducteur n.

(a): les deux solides étant isolés

(b): les deux solides étant en équilibre thermique entre eux

(c): les deux solides très rapprochés, et en équilibre thermique entre eux.

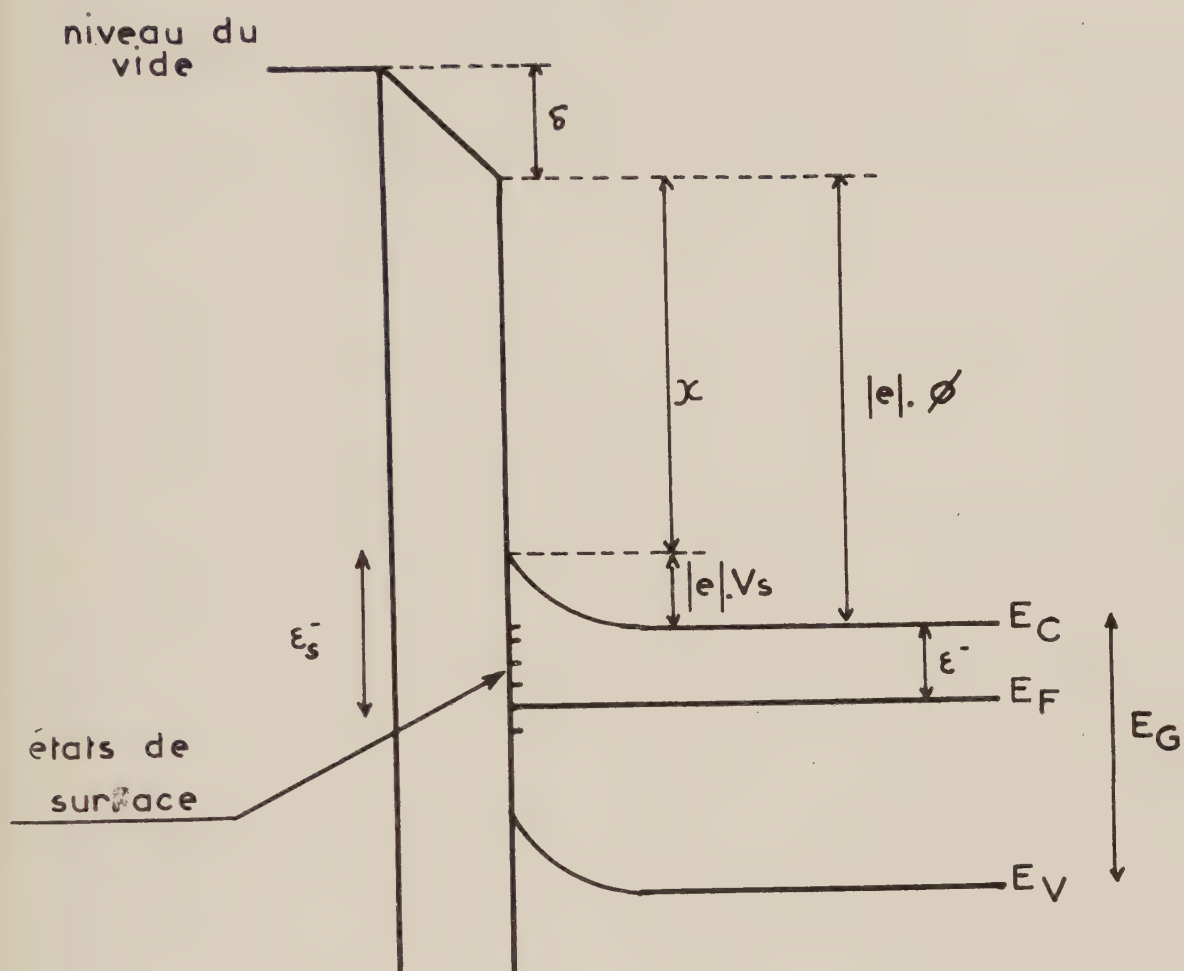


FIGURE 7 - Diagramme de bandes réel
d'un semiconducteur n

a - La région de charge d'espace :

A la surface libre du semiconducteur, la région de charge d'espace est due aux états de surface qui captent une fraction des électrons provenant de la bande de conductivité, et entraîne, à partir de la surface, une variation du potentiel macroscopique, laquelle peut s'étendre sur plusieurs centaines de fois la distance interatomique, vers l'intérieur du semiconducteur.

La région de charge d'espace est caractérisée par la hauteur de la barrière de surface V_s , barrière dont la forme est déterminée à l'aide de l'équation de Poisson :

$$\Delta V = - \frac{\rho}{\epsilon} \quad (I.11)$$

avec :

V : potentiel électrostatique

ρ : densité de charges volumiques

ϵ : permittivité du semiconducteur

La seconde caractéristique de la charge d'espace consiste en la largeur de la barrière, approximativement égale à une distance appelée "longueur effective de Debye".

b - La surface proprement dite, composée de quelques plans atomiques. Elle entraîne l'existence d'états de surface, appelés "états rapides", en raison de leur très faible temps d'interaction (10^{-6} sec.) avec le volume.

c - Une couche de molécules ou d'atomes étrangers adsorbés, qui donne naissance à d'autres états de surface, appelés "états lents". Leur temps d'interaction avec le volume est en effet de l'ordre de la seconde, ou plus.

En l'absence de champ extérieur, il existe un équilibre thermique entre les états de surface et l'intérieur du semiconducteur. La charge, dans les états de surface, est égale et de signe opposé à celle de la zone de charge d'espace.

L'occupation des niveaux en surface est régie par les statistiques de Fermi-Dirac, en tenant compte du potentiel de surface V_s .

C. Différence de potentiel de contact et états de surface

L'hypothèse d'états de surface, proposée par BARDEEN ⁽²³⁾, permet d'expliquer l'indépendance du potentiel de surface V_s d'un semiconducteur, vis-à-vis du travail d'extraction thermoélectronique du métal, et de la conductivité du semiconducteur.

Sur la figure 8a sont représentés les diagrammes d'énergie d'un métal et d'un semiconducteur n, isolés l'un de l'autre. Des états superficiels d'énergie E_t à la surface du semiconducteur entraînent l'établissement d'une barrière de surface, préalablement à tout contact électrique entre les deux

guer d'autres états de surface dus aux atomes et molécules étrangers retenus près du solide, lorsque celui-ci est en contact avec une phase gazeuse.

La surface d'un solide réel est donc caractérisée par l'existence d'états électroniques intrinsèques au solide lui-même, et par la présence d'états dus à des éléments extérieurs. Ceux-ci, en créant de nouveaux états d'énergie possibles pour les électrons, sont à l'origine des phénomènes d'adsorption, dont le rôle est prédominant en catalyse hétérogène.

B. Théories de l'adsorption sur les semiconducteurs

Au cours des vingt dernières années, se sont développées indépendamment et presque simultanément deux théories "électroniques" de l'adsorption et par conséquence directe, de la catalyse hétérogène. Dans chaque cas, il n'a été considéré que les catalyseurs semiconducteurs, lesquels constituent un groupe important de catalyseurs. Cependant, ces théories, applicables aussi aux diélectriques, ne le sont plus pour les métaux, lesquels requièrent l'utilisation d'un modèle à plusieurs électrons.

1 - Théorie de la couche limite ("Randschichttheorie")

Elle a été développée simultanément par AIGRAIN et DUGAS ⁽³⁾, WEISZ ⁽⁴⁾, et HAUFFE et ENGEL ⁽⁵⁾.

Lorsqu'un semiconducteur est en contact avec des molécules d'une phase gazeuse, il y a transfert électronique entre les molécules et la bande de conductivité du solide. La vitesse et l'importance de ce transfert, au cours duquel la molécule chimisorbée se transforme en un ion positif ou négatif, sont réglées par les positions relatives du niveau de Fermi et des niveaux accepteurs N_A ou donneurs N_D introduits dans le diagramme de bandes, par le type de molécule considéré.

a - Cas du semiconducteur n :

La figure 9a représente le diagramme de bandes simplifié d'un semiconducteur n, à température assez basse, en contact avec des molécules de type M, immédiatement après le début de l'adsorption. $\mathcal{E}$ représente l'affinité électronique de la molécule, E_D l'énergie d'ionisation des niveaux donneurs de densité N_D , et E_G la largeur de la bande interdite.

Le transfert électronique entre les niveaux d'impuretés et les molécules est possible si $\mathcal{E} > |e|.0$, et le seul possible si $\chi < \mathcal{E} < \chi + E_G$. Dans le cas $\mathcal{E} > \chi + E_G$, les électrons captés par M ne peuvent provenir que des atomes superficiels de la bande de valence, et non des niveaux d'impuretés N_D .

b - Cas du semiconducteur p :

Dans les mêmes conditions que précédemment, le diagramme d'énergie

d'un semiconducteur p est représenté sur la figure 10a. $\mathcal{I}$ représente l'énergie d'ionisation de la molécule M, et E_A celle des niveaux accepteurs.

L'adsorption de la molécule M, par l'intermédiaire des trous libérés dans la bande de valence par les niveaux N_A , est possible si $\mathcal{I} < |e|. \emptyset$, et ce mécanisme reste le seul possible si $\chi < \mathcal{I} < \chi + E_G$.

Après adsorption des molécules M sur les semiconducteurs n ou p, les diagrammes de bandes sont modifiés (fig. 9b et 10b). La présence de N ions M^- ou M^+ par unité de surface, crée une densité superficielle de charge $\pm N|e|$, et au sein du solide, une charge image $\mp N|e|$ localisée près de la surface. Cette distribution de charges entraîne la formation d'une barrière de potentiel avec accroissement de $\emptyset$ (type n), ou diminution de $\emptyset$ (type p). Au cours de l'adsorption, le niveau de Fermi se rapproche du niveau M. La limite théorique étant $|e|. \emptyset = \frac{E}{2}$ dans le premier cas, et $|e|. \emptyset = \mathcal{I}$ dans le second.

c - Variation de la chaleur d'adsorption Q d'une molécule avec le recouvrement :

La théorie de la couche limite permet d'expliquer deux faits expérimentaux souvent observés : l'existence d'une limite d'adsorption et la diminution de la chaleur d'adsorption lorsque la quantité de gaz adsorbé augmente.

o Barrière de Schottky :

AIGRAIN et DUGAS ⁽³⁾ effectuent le calcul de Q à l'aide d'un modèle simplifié de semiconducteur n, à un niveau d'impuretés. Le travail d'extraction thermoélectrique initialement égal à :

$$|e|. \emptyset_0 = \chi + \frac{1}{2} E_D$$

devient, au cours de l'adsorption,

$$|e|. \emptyset = \chi + \frac{1}{2} E_D + |e|. V_s,$$

où V_s représente la barrière de potentiel, solution de l'équation de Poisson :

$$\Delta V + \frac{\rho}{\epsilon} = 0$$

Les conditions limites utilisées s'expriment par :

$$\begin{aligned} \rho &= N_D && \text{pour } 0 < x < 1 \\ \rho &= 0 && \text{pour } x > 1 \end{aligned} \quad \text{) (I)}$$

l : épaisseur de la barrière.

V_s est désigné du nom de barrière de Schottky, définie par les conditions (I).

La résolution de l'équation de Poisson montre que :

$$V_s = a N^2,$$

a étant une constante inversement proportionnelle à N_D .

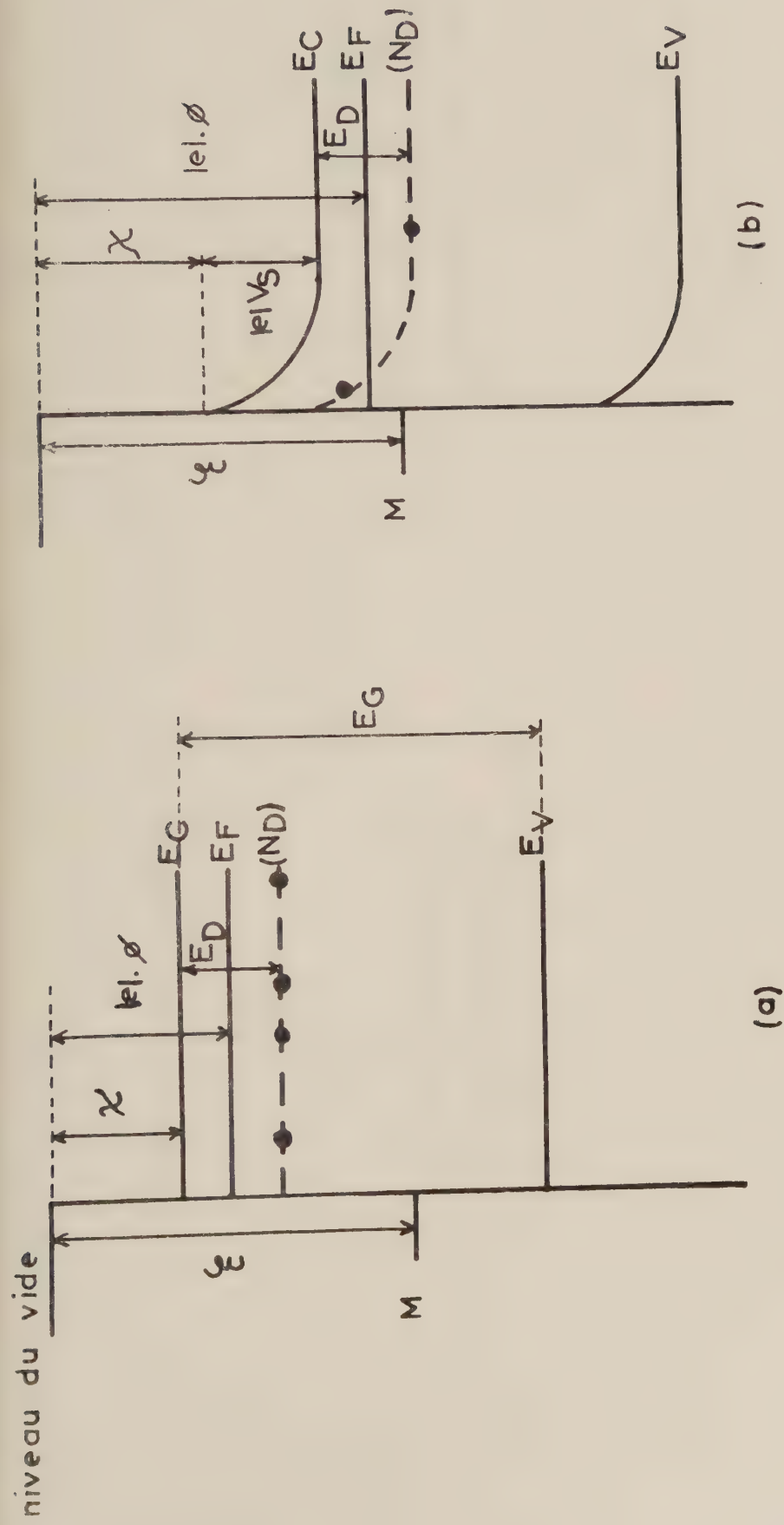


FIGURE 9 - Semiconducteur n en présence de molécules M acceptrices.

- (a) : immédiatement après le début de l'adsorption
- (b) : à l'équilibre d'adsorption.

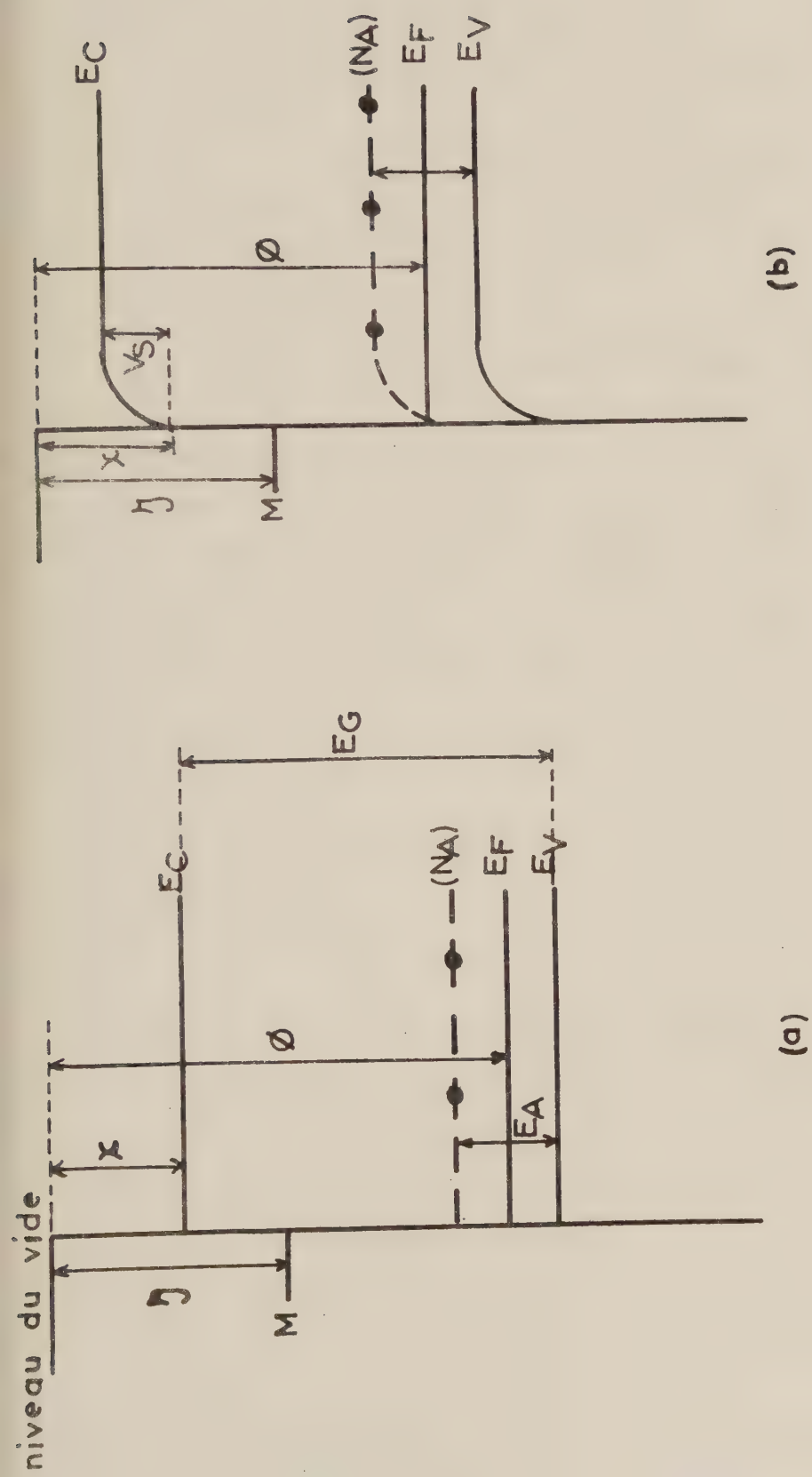


FIGURE 10 - Semiconducteur p en présence de molécules M donneuses.

(a): immédiatement après le début de l'adsorption

(b): à l'équilibre d'adsorption.

La chaleur d'adsorption, qui était à l'instant initial :

$$Q_0 = \mathcal{E} - |e|. \phi_0 = \mathcal{E} - \left(\chi + \frac{1}{2} E_D \right)$$

devient : $Q = \mathcal{E} - \left(\chi + \frac{1}{2} E_D \right) - a N^2$

Q varie paraboliquement avec la quantité de gaz adsorbé et s'annule pour $N = (Q_0/a)^{1/2}$.

L'étude de ces relations conduit aux conclusions suivantes :

- les ordres de grandeur de Q correspondent bien aux valeurs expérimentales (25).
- les chaleurs d'adsorption dépendent de la position des niveaux d'impuretés dans la bande interdite.
- le faible taux de recouvrement observé sur certains catalyseurs est explicable, sans avoir recours à l'hypothèse des sites privilégiés.

o Barrière de Mott :

L'étude expérimentale des variations de Q avec N établit que dans certaines conditions, Q est une fonction linéaire, et non parabolique de N (26). Ces faits s'expliquent théoriquement en faisant intervenir, lors de la résolution de l'équation de Poisson, une barrière de Mott, telle que l'ionisation des niveaux d'impuretés ne puisse plus être considérée comme étant totale pour $x < 1$. Dans ces conditions, le calcul montre que

$$V_s = b N$$

où b est une constante proportionnelle à la conductivité.

Par suite :

$$|e|. \phi = \chi + \frac{1}{2} E_D + b N$$

d'où :

$$Q = Q_0 - b N$$

Dans le cas général, au début de l'adsorption (où $|e|. V_s$ est de l'ordre de grandeur de E_D), les niveaux donneurs ne sont pas tous ionisés pour $x < 1$. La cinétique d'adsorption fait alors intervenir la barrière de Mott. Par contre, en fin d'adsorption, l'ionisation des donneurs, toujours dans la zone $x < 1$, étant pratiquement totale (les électrons libres de cette zone ayant été piégés par les molécules acceptrices adsorbées), la cinétique de la variation du potentiel de surface correspond à une barrière de Schottky. Autrement dit, la barrière de Mott intervient généralement dans la phase initiale de l'adsorption, et la barrière de Schottky vers la fin de l'adsorption (27). L'étape intermédiaire est par contre plus difficile à analyser.

2 - Théorie électronique de la catalyse (7)

Une seconde théorie, connue sous le nom de "théorie électronique de la catalyse", et élaborée par VOLKENSTEIN, décrit les phénomènes d'adsorption, en

utilisant des concepts voisins de ceux de la "Randschichttheorie". Une particule chimisorbée sur la surface d'un semiconducteur, est considérée comme une impureté superficielle à laquelle correspondent des états énergétiques dans le diagramme de bandes d'un semiconducteur. Le réseau de l'adsorbant, et l'adsorbat forment un système quantique unique, caractérisé par la position du niveau de Fermi.

a - Liaison "forte" et liaison "faible" :

Une particule chimisorbée peut être liée à la surface, de deux façons différentes :

- par chimisorption "faible", lorsque l'ensemble particule -centre d'adsorption reste électriquement neutre. La liaison adsorbat-adsorbant est alors réalisée sans la participation d'un porteur libre du réseau. Cette liaison peut créer un moment dipolaire d'origine purement quantique, dont la valeur est fréquemment supérieure, de plusieurs ordres de grandeur, à celle du moment dipolaire induit par l'adsorption physique.

- par chimisorption "forte" lorsqu'un électron ou un trou libre du réseau intervient dans l'établissement de la liaison adsorbat-adsorbant. Les formes chimisorbées sont alors ioniques suivant le caractère de la molécule (donneur ou accepteur), ou purement homéopolaires suivant la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Notons que seule la forme ionique est prise en considération dans la "Randschichttheorie".

Selon VOLKENSTEIN, les différentes formes chimisorbées peuvent se transformer l'une dans l'autre. Ainsi une molécule du type accepteur ayant piégé un électron et se trouvant alors dans un état de liaison "forte", peut passer à un état de liaison "faible" par délocalisation d'un électron, sans être nécessairement désorbée.

b - Proportion relative des différentes formes chimisorbées à l'équilibre

Des particules d'un type donné et pouvant être chimisorbées sous différentes formes, sont représentées par deux niveaux énergétiques, l'un accepteur A l'autre donneur D, dans le diagramme de bandes de l'adsorbant (fig. 11).

A l'équilibre, les statistiques de Fermi-Dirac sont applicables au nombre N de particules chimisorbées.

$$N = N^0 + N^- + N^+$$

avec :

N^0 : nombre de particules en état de liaison "faible".

N^- : nombre de particules en état de liaison acceptrice "forte".

N^+ : nombre de particules en état de liaison donneuse "forte".

niveau du vide

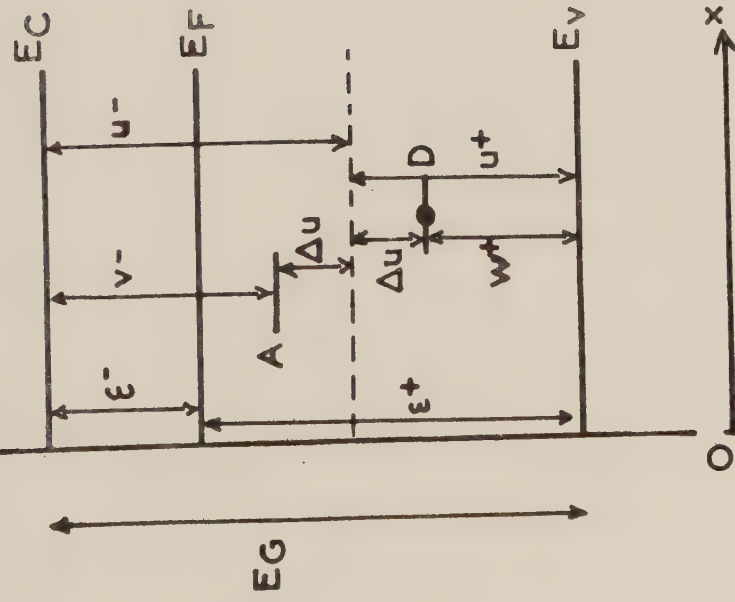


FIGURE 11 -

Spectre énergétique de la surface d'un semiconducteur, en présence de molécules (le diagramme a été étalé suivant Ox pour plus de clarté).

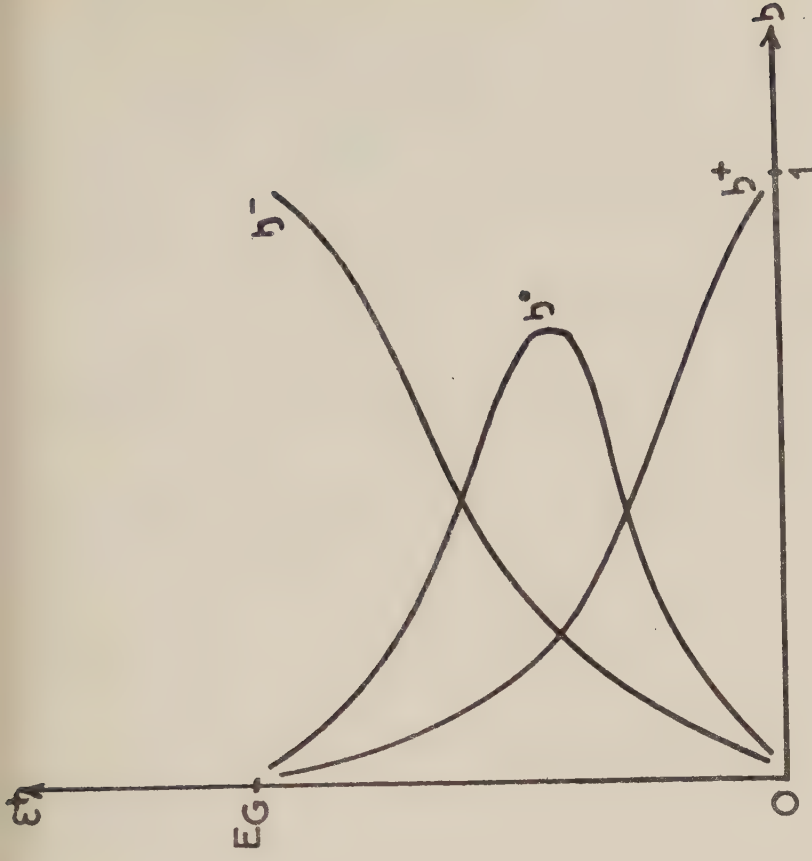


FIGURE 12 -

Proportions relatives des différentes formes chimisorbées en fonction de la position du niveau de Fermi.

D'après les statistiques de Fermi-Dirac :

$$\frac{N^-}{N^- + N^0} = \frac{1}{1 + \exp [(\epsilon^- - v^-)/kT]} \quad (I.13)$$

$$\frac{N^+}{N^+ + N^0} = \frac{1}{1 + \exp [(\epsilon^+ - w^+)/kT]} \quad (I.14)$$

La signification des symboles est indiquée sur la figure 11. Introduisons les notations $\eta^0 = \frac{N^0}{N}$, $\eta^- = \frac{N^-}{N}$, $\eta^+ = \frac{N^+}{N}$, caractérisant les proportions relatives des différentes formes chimisorbées à l'équilibre, ou leur durée de vie. Le rapprochement des équations (I.13) et (I.14) conduit à :

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + 2 \exp [-\Delta u/kT] \cdot \text{Ch} [(\epsilon^+ - u^+)/kT]} \quad (I.15)$$

$$\eta^- = \frac{\exp [-\Delta u/kT + (\epsilon^+ - u^+)/kT]}{1 + 2 \exp [-\Delta u/kT] \cdot \text{Ch} [(\epsilon^+ - u^+)/kT]} \quad (I.16)$$

$$\eta^+ = \frac{\exp [-\Delta u/kT - (\epsilon^+ - u^+)/kT]}{1 + 2 \exp [-\Delta u/kT] \cdot \text{Ch} [(\epsilon^+ - u^+)/kT]} \quad (I.17)$$

Les variations de η^0 , η^- , η^+ en fonction de la position du niveau de Fermi sont représentées sur la figure 12. η^- et η^+ varient de façon monotone, alors que η^0 passe par un maximum.

A côté de l'équilibre électronique entre les différentes formes chimisorbées, il faut tenir compte de celui existant entre ces mêmes espèces et la phase gazeuse. Le calcul établit que si le gaz d'électrons et de trous de la surface du semiconducteur n'est pas dégénéré (ce qui est habituellement le cas), l'équilibre avec la phase gazeuse est entretenu exclusivement par la forme "faible" de chimisorption. Seules sont pratiquement désorbées les molécules en état de liaison faible avec la surface.

Un autre résultat important réside dans le fait que la capacité d'adsorption de la surface par rapport à des molécules d'un type donné, pour une pression et une température données, dépend de la position du niveau de Fermi.

Précisons enfin que la grandeur et le signe de la charge superficielle créée par les formes ioniques chimisorbées, dépendent non seulement de la nature des particules et du recouvrement, mais aussi de la position du niveau de Fermi.

c - Catalyse hétérogène et chimisorption :

Toute réaction de catalyse hétérogène implique nécessairement l'adsorption au moins de l'un des réactifs, sur le solide ⁽²⁸⁾. La théorie électronique de l'adsorption décrite précédemment, s'applique donc directement à la catalyse de contact. VOLKENSTEIN ayant établi que les électrons et les trous libres du

semiconducteur jouent le rôle de valences libres ⁽²⁹⁾, susceptibles de se déplacer, aussi bien dans la masse qu'en surface, il en résulte une modification de leur réactivité. Ainsi une molécule chimisorbée dont les valences sont saturées peut se transformer en radical, ou ion-radical, très réactif, et inversement (le radical chimisorbé peut se transformer en une molécule de faible réactivité dont les valences sont saturées).

La théorie électronique de la catalyse montre que l'activité catalytique de la surface, pour une réaction donnée, est déterminée par les différents facteurs suivants :

- en premier lieu, par la position dans le spectre énergétique des niveaux locaux (premier facteur) de toutes les particules participant à la réaction, c'est-à-dire le spectre énergétique de la surface.

- en second lieu, par la position du niveau de Fermi dans ce spectre énergétique (second facteur).

Ces deux facteurs sont indépendants.

La position des niveaux superficiels locaux des particules chimisorbées est fixée par la nature des particules et la nature du réseau.

La position du niveau de Fermi dépend de l'état du système dans son ensemble, et peut varier sous l'influence de différents facteurs extérieurs au système (champ électrique, irradiation, introduction d'impuretés, température, etc...).

CHAPITRE II

RAPPELS THEORIQUES II

I. PROPRIETES DES SOLIDES HOMOGENES SOUSMIS A L'ACTION D'UN RAYONNEMENT LUMINEUX

Lorsqu'un solide homogène est soumis à l'action d'un rayonnement lumineux, il en résulte généralement une variation du nombre de porteurs de charge. Celle-ci entraîne une modification des propriétés de ce solide, et l'apparition de phénomènes physiques nouveaux, dont les mécanismes résultent essentiellement des transitions électroniques induites par les photons absorbés par le solide.

A. Absorption des photons par un semiconducteur

Elle peut s'effectuer de trois façons (fig. 13).

- La transition 1 correspond à l'absorption de photons par les atomes du solide. Il se forme un trou libre dans la bande de valence et un électron libre dans la bande de conductivité.

- La transition 2 correspond à un niveau de défaut situé dans la bande interdite. L'électron passe dans la bande de conductivité et son départ entraîne la formation d'un centre ionisé positif, appelé aussi "trou lié".

- La transition 3 correspond à l'absorption d'un photon par un atome de la bande de valence, provoquant la formation d'un trou libre, et celle d'un électron lié à un niveau de défaut.

Dans ce qui précède, il est supposé que l'énergie des photons est inférieure à l'énergie de seuil photoélectrique, correspondant à l'extraction de l'électron hors du solide.

B. Excitation des électrons d'un semiconducteur par des photons

Les transitions induites par les photons dans un semiconducteur, mais qui ne donnent lieu à aucune variation du nombre de porteurs libres, sont de trois types :

- formation d'excitons, c'est-à-dire de paires électron-trou non totalement dissociées, mais qui en restant faiblement liées par des forces électrostatiques, se déplacent dans le semiconducteur.

- transitions entre l'état fondamental et les états excités des niveaux de défauts.

- transitions à l'intérieur des bandes d'énergie permises.

C. Phénomènes de capture

Lorsque des électrons et des trous ont été respectivement libérés dans la bande de conductivité et dans la bande de valence, ils demeurent libres jusqu'à leur capture par un niveau de défaut (centre de capture), ou leur recombinaison directe "bande à bande".

Les centres de capture sont classés en deux groupes :

- les pièges, lorsque l'électron (ou le trou) capté, a une plus grande probabilité d'être réexcité par voie thermique dans la bande de conductivité (ou bande de valence), que de se recombiner au niveau du défaut, avec un trou libéré (ou un électron libre excité).

- les centres de recombinaison, lorsque la probabilité, pour le porteur capté, de se recombiner au niveau du défaut avec un porteur de signe opposé, est supérieure à celle correspondant à sa réexcitation à l'état libre.

Sur la figure 14, sont représentées les diverses possibilités de piégeage et de capture énumérées ci-dessous :

- a) piégeage, suivi de la libération d'un trou.
- b) piégeage, suivi de la libération d'un électron.
- c) capture d'un électron par un niveau de défaut.
- d) capture d'un trou par un niveau de défaut.

D. Phénomènes de recombinaison

La recombinaison de deux porteurs de signe opposé s'effectue en général de trois façons différentes (fig. 15).

- a) recombinaison directe (ou "bande à bande") accompagnée de l'émission d'un photon d'énergie égale à la largeur de la bande interdite. Ce type de recombinaison est physiquement peu probable.

- b) recombinaison d'un électron libre avec un trou excité.

- c) recombinaison d'un électron excité avec un trou libre.

Les transitions b) et c) peuvent aussi libérer l'énergie de recombinaison sous forme de photons.

E. Quasi-niveaux de Fermi

La concentration des électrons dans la bande de conductivité d'un semiconducteur à l'équilibre thermique $n = N_C \exp \left[-(E_C - E_F)/kT \right]$ est représentée par l'intermédiaire du niveau de Fermi E_F , qui est une mesure logarithmique de cette concentration. La concentration des trous est représentée de la même façon, par le même niveau de Fermi.

Lorsque le solide est irradié par des photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, des électrons et des trous supplémentaires sont

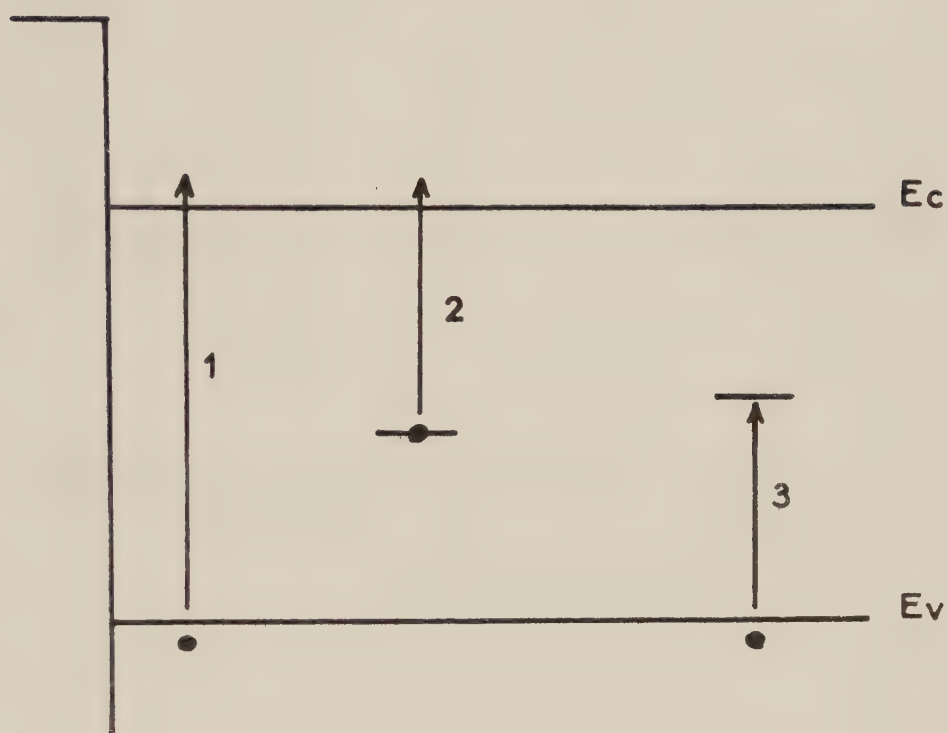


FIGURE 13 - Principales transitions électroniques dans un semiconducteur

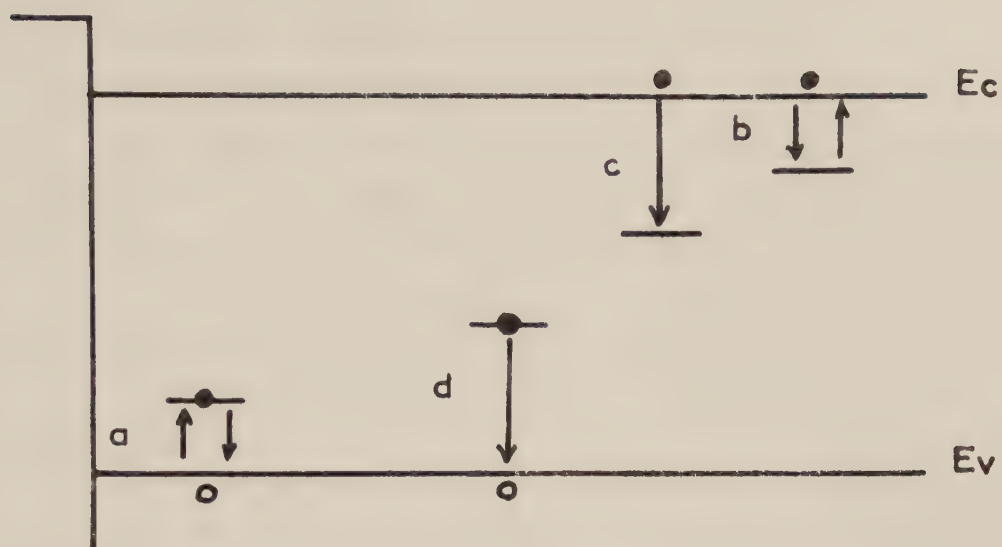


FIGURE 14 - PIEGEAGE et CAPTURE dans un SEMICONDUCTEUR.

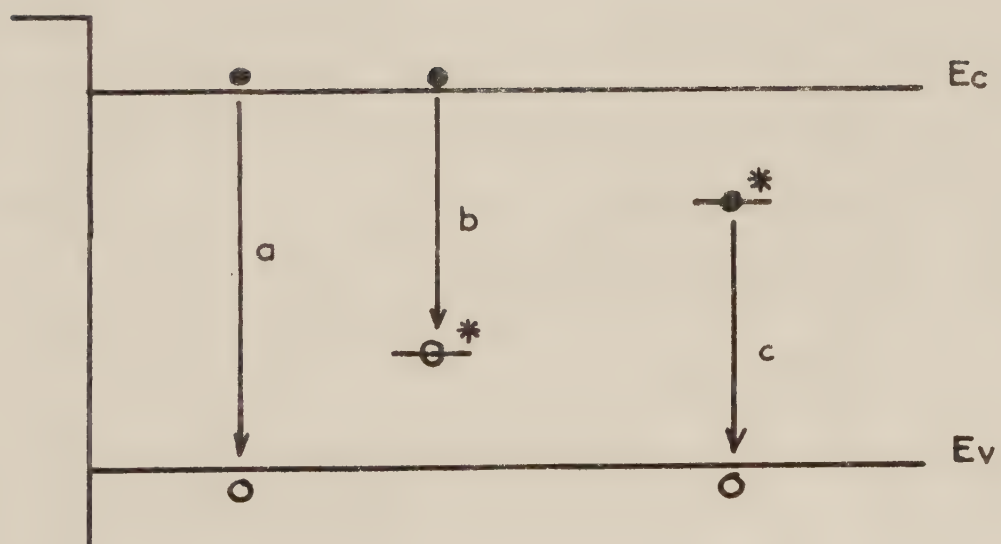


FIGURE 15 - RECOMBINAISONS dans un SEMICONDUCTEUR.

libérés. La concentration des porteurs de charge augmente jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint sous irradiation. A ce moment, le taux de création des porteurs libres est alors égal au taux de recombinaison. Cet équilibre, qui n'est pas d'origine thermique, ne permet pas, à priori, de conserver le concept de niveau de Fermi, défini précédemment.

Les électrons créés en excès se répartissent en effet entre la bande de conductivité et les niveaux de défauts. Pour qu'on puisse encore parler de niveau de Fermi, les deux conditions suivantes doivent être réalisées :

- les électrons piégés doivent d'abord être réémis dans la bande de conductivité, au cours des transitions électroniques éventuelles.
- cette réémission doit être d'origine thermique (et non être provoquée par un rayonnement).

Lorsque ces deux critères sont satisfaits, le concept de niveau de Fermi est encore acceptable, à condition toutefois de distinguer un niveau de Fermi pour les électrons et un niveau de Fermi pour les trous. Il s'agit des quasi-niveaux de Fermi.

Dans le cas d'un semi-conducteur n, à un niveau d'impuretés (énergie d'ionisation des impuretés : E_D), le calcul des deux quasi-niveaux de Fermi, est effectué à l'aide d'une méthode cinétique ⁽³⁰⁾.

Les symboles utilisés sont les suivants :

f : taux de génération des porteurs en volume, par unité de temps (f est supposé constant)

N_D : densité totale de centre donneurs

n_D : densité de centres donneurs occupés par les électrons

v : vitesse thermique des porteurs

S_n : section efficace de capture des centres donneurs pour les trous libres

$$E_{f_n} = |E_C - E_{Fe}|, E_{Fe} : \text{niveau de Fermi des électrons}$$

$$E_{f_p} = |E_{Ft} - E_V|, E_{Ft} : \text{niveau de Fermi des trous}$$

$$E_{Fe} \neq E_{Ft} \text{ à priori}$$

Les vitesses de variation de n et p sont données par les équations (II.1) et (II.2) :

$$\frac{dn}{dt} = f - n (N_D - n_D) v S_n + n_D N_C v S_n \exp (-E_D/KT) \quad (II.1)$$

$$\frac{dp}{dt} = f - n_D p v S_p + (N_D - n_D) N_V v S_p \exp (-E_D/KT) \quad (II.2)$$

A l'équilibre thermique, et en l'absence d'irradiation,

$$f = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = 0$$

$$(II.1) \Rightarrow \quad n = \frac{n_D}{N_D - n_D} N_C \exp(-E_D/kT)$$

$$(II.2) \Rightarrow \quad p = \frac{N_D - n_D}{n_D} N_V \exp\left(-\frac{E_G - E_D}{kT}\right)$$

Or $n = N_C \exp(-E_{f_n}/kT)$ et $p = N_V \exp(-E_{f_p}/kT)$ d'où :

$$E_{f_n} = E_D + kT \log\left(\frac{N_D - n_D}{n_D}\right) \quad (II.3)$$

$$E_{f_p} = E_G - E_D - kT \log\left(\frac{N_D - n_D}{n_D}\right) \quad (II.4)$$

$$(II.3) + (II.4) \Rightarrow E_{f_n} + E_{f_p} = E_G$$

Soit :

$$E_C - E_{F_e} + E_{F_t} - E_V = E_G$$

Comme $E_C - E_V = E_G,$

$$E_{F_e} = E_{F_t} = E_F$$

Le niveau de Fermi, pour les électrons, et pour les trous, est le même, en l'absence d'irradiation.

En présence d'irradiation, dans les conditions d'équilibre définies précédemment

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad f \neq 0$$

Le calcul donne :

$$E_{f_n} = kT \log\left[\frac{N_C (N_D - n_D) v S_n}{f}\right] = kT \log\left(\frac{N_C}{n}\right)$$

$$E_{f_p} = kT \log\left[\frac{n_D v S_p N_V}{f}\right] = kT \log\left(\frac{N_V}{p}\right)$$

$$\text{Or } n_i^2 = N_c \cdot N_v \cdot e^{-E_G/kT}$$

$$E_{fp} + E_{fn} = E_G - kT \log \left(\frac{np}{n_i^2} \right)$$

Le calcul de n et p d'après les équation (II.1) et (II.2) montre que :

$$np > n_i^2$$

Donc $E_{fn} + E_{fp} \neq E_G$

Soit :

$$E_{F_t} \neq E_{F_e}$$

En présence d'irradiation, le niveau de Fermi des électrons n'est plus égal au niveau de Fermi pour les trous. Pour chaque type de porteur, il est nécessaire d'utiliser un niveau de Fermi distinct appelé quasi-niveau de Fermi.

En général, le quasi-niveau de Fermi des électrons est situé plus près de la bande de conductivité que de la bande de valence. C'est l'inverse pour les trous.

F. Photoconductivité

1 - Conductivité

Dans un solide à l'équilibre thermique, les électrons et les trous libres ont une vitesse moyenne nulle, bien que leur vitesse individuelle instantanée soit différente de zéro. Lorsque les électrons sont soumis à un champ électrique extérieur, ils prennent chacun une vitesse additionnelle dans la direction du champ. L'ensemble dérive dans cette direction, d'où la production d'un courant. Tant que les vitesses de dérive v sont faibles devant celles dues à l'agitation thermique, v est proportionnelle au champ Σ :

$$v = \mu_n \Sigma, \text{ où } \mu_n \text{ est la mobilité de l'électron.}$$

(μ_n dépend du cristal considéré, de son degré de pureté, et de la température). La loi d'Ohm qui en découle, s'exprime par :

$$j = \sigma \Sigma$$

j : courant d'électrons

σ : conductivité

$$\sigma = n \mu_n |e|.$$

Dans le cas général (conduction par électrons et par trous), les conductivités dues à chaque type de porteurs, s'ajoutent, et la conductivité totale est donnée par :

$$\sigma = (n \mu_n + p \mu_p) \cdot |e| \quad . \quad (II.5)$$

2 - Photoconductivité

L'absorption de la lumière par un solide homogène (c'est-à-dire dans lequel les concentrations n et p ont même valeur dans tout le cristal), produit une variation Δn de n et Δp de p . La conductivité, définie par l'égalité (II.5) est modifiée de :

$$\Delta \sigma = |e| (\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p)$$

Le solide est dit photoconducteur.

Le phénomène de photoconductivité est caractérisé par trois paramètres fondamentaux : la durée de vie des porteurs de charge, la photosensitivité, et le temps de réponse.

a - Durée de vie :

Soit f le nombre de paires électron-trou créées par seconde dans le photoconducteur. Si τ_n et τ_p représentent respectivement la durée de vie de l'électron libre (c'est-à-dire le temps passé par l'électron dans la bande de conduction), et la durée de vie du trou libre (temps passé par le trou dans la bande de valence), il est possible d'écrire :

$$\Delta n = f \tau_n$$

$$\Delta p = f \tau_p$$

d'où :

$$\Delta \sigma = f |e| \cdot (\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p)$$

Dans cette relation, f est imposé par l'intensité du rayonnement, μ_n et μ_p sont des constantes pour un solide donné, à une température donnée ; τ_n et τ_p apparaissent alors comme les paramètres fondamentaux permettant ou non la variation de conductivité. Les valeurs de τ_n et τ_p peuvent s'échelonner de quelques fractions de microseconde, à plusieurs minutes. La connaissance de τ_n et τ_p est fondamentale pour la compréhension des mécanismes de photoconductivité.

b - Photosensitivité :

C'est le second paramètre caractéristique de la photoconductivité. La photosensitivité d'un solide est définie comme le rapport de la variation de conductivité de ce solide soumis à l'action de la lumière et de l'intensité du flux

lumineux. La photosensitivité spécifique, (appelée aussi photoréponse, et indépendante de l'intensité lumineuse), est une propriété intrinsèque du solide. Elle est mesurée en $\text{cm}^3 / \Omega / \text{watt}$.

c - Temps de réponse :

La troisième grandeur, déterminable expérimentalement, est le temps de réponse. C'est le temps nécessaire au photocourant pour atteindre un état d'équilibre (ou une fraction de cet équilibre). C'est aussi le temps que met le photocourant pour décroître, à l'équilibre, et après arrêt de l'irradiation, de la même fraction de sa valeur.

II. QUELQUES PROPRIETES DE SURFACE DES SEMICONDUCTEURS SOUMIS A L'ACTION D'UN RAYONNEMENT LUMINEUX

Dans le paragraphe précédent, les propriétés de volume des semiconducteurs homogènes soumis à l'influence de la lumière ont été brièvement rappelées. La condition d'homogénéité (Δn et Δp constantes dans tout le solide) n'est pratiquement jamais réalisée dans la région de la surface et dans celle de la charge d'espace. Cette dissymétrie entre la surface et le volume conduit à l'apparition de phénomènes physiques nouveaux, spécifiques de la surface. Dans ce paragraphe, sont donc présentées les propriétés les plus importantes d'un semiconducteur soumis à l'influence de la lumière, en présence d'une phase gazeuse.

A. - Photoconductivité

Avec un solide non homogène, la variation de la conductivité sous l'influence de la lumière, est rarement due à l'accroissement du nombre de porteurs ⁽³⁰⁾. En général, le rayonnement lumineux a pour effet de diminuer la résistance des barrières qui s'opposent au passage du courant, d'où une augmentation de la conductivité. C'est le cas d'un semiconducteur inhomogène composé de régions très conductrices, séparées par des régions étroites faiblement conductrices, jouant le rôle de barrières. Lors de l'irradiation, celles-ci peuvent être supprimées, et la résistance du semiconducteur décroît. Les solides très divisés, qui se présentent sous forme de poudre, appartiennent souvent à cette catégorie, car la présence de molécules adsorbées en surface donne naissance à une barrière de potentiel qui s'oppose en partie au passage du courant entre les grains composant la poudre ⁽³¹⁾.

B. Photovoltage et variation des travaux d'extraction thermoélectronique et photoélectrique sous irradiation

1 - Effet de photovoltage

Pour un semiconducteur, le photovoltage est défini comme étant la variation de la hauteur de barrière de surface sous l'effet de l'irradiation. Considérons, par exemple, un semiconducteur n (figure 7, p 15), dont une partie des électrons provenant de la bande de conductivité a été capturée dans des états de surface introduits par des molécules chimisorbées. Il en résulte l'apparition d'une barrière de surface, de hauteur V_s , c'est-à-dire l'existence d'un gradient de potentiel, avant que le semiconducteur ne soit irradié.

Si un tel solide est exposé à l'action d'un rayonnement d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, il y a formation de paires électron-trou, qui sont séparées par le champ électrique dû au gradient de potentiel V_s . Les électrons sont attirés vers l'intérieur par la charge d'espace positive, alors que les trous le sont vers la surface chargée négativement. Ce mécanisme de séparation tend à diminuer le potentiel de surface. Les trous peuvent, en effet, désorber les ions chimisorbés, lesquels peuvent, à leur tour, être désorbés. Le potentiel de surface prend alors une nouvelle valeur V'_s inférieure à V_s . La différence $V'_s - V_s$, induite par la lumière, constitue le photovoltage, dont le signe de variation, (négatif pour une diminution, positif pour une augmentation de V_s) est toujours opposé à celui du potentiel de surface, car l'action de la lumière tend toujours à diminuer la courbure de bandes.

L'étude du photovoltage est souvent utilisée, en vue d'obtenir une meilleure connaissance de la surface de semiconducteurs en présence d'une phase gazeuse.

2 - Variation des travaux d'extraction thermoélectronique et photoélectrique sous irradiation

Dans le cas le plus général, le travail d'extraction thermoélectrique $|e|. \phi_t$ est la somme de trois composantes (fig. 7, p 15).

- Une composante δ due à la couche dipolaire.
- Une composante χ appelée affinité électronique du semiconducteur, et caractéristique de celui-ci.
- Une composante ϵ_s^- reliée au potentiel de surface V_s et à la position du niveau de Fermi à l'intérieur du semiconducteur, déterminée par ϵ^- .

$$|e|. \phi_t = \chi + \epsilon_s^- + \delta$$

Sous l'effet d'un rayonnement d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, ϵ_s^- et δ peuvent varier respectivement de $\Delta\epsilon_s^-$ et $\Delta\delta$.
d'où :

$$|e| \cdot \Delta\phi_t \approx \Delta\epsilon_s^- + \Delta\delta$$

Dans $\Delta\epsilon_s^-$ interviennent les variations de $|e| \cdot V_s$ (effet de photovoltage) et du quasi-niveau de Fermi des électrons, en surface.

$\Delta\delta$, variation due à la couche dipolaire, est négligée dans de nombreux cas, sans que cette simplification soit justifiée pour autant.

Une des méthodes les plus classiques de détermination de $\Delta\phi_t$ sous irradiation, consiste à mesurer la différence de potentiel de contact par la méthode de Kelvin. Le semiconducteur considéré est mis en contact avec un métal de référence, dont le travail d'extraction thermoélectronique doit être stable sous irradiation. Lorsque l'ensemble métal-semiconducteur est irradié, la variation de la DPC, égale à la différence des travaux d'extraction thermoélectronique des deux solides divisée par $|e|$, provient alors uniquement des variations $\Delta\phi_t$ du semiconducteur.

Le travail d'extraction photoélectrique $|e| \cdot \phi_{ph}$ d'un semiconducteur, est considéré comme représentant l'énergie nécessaire pour amener un électron de la bande de valence en surface, jusqu'en un point situé à l'extérieur du semiconducteur, près de la surface libre.

D'après la figure 7 (p 15),

$$|e| \cdot \phi_{ph} = E_G + \chi + \delta$$

Lorsque le semiconducteur est irradié par des photons d'énergie $h\nu$ ($h\nu \geq E_G$), E_G (largeur de la bande interdite) et χ (affinité électronique) restent constants. Seule δ , caractéristique de la couche dipolaire, peut varier. La mesure de la variation $\Delta\phi_{ph}$ sous irradiation donne la valeur de $\Delta\delta$.

Les mesures simultanées de $\Delta\phi_t$ et $\Delta\phi_{ph}$ -lorsqu'elles sont possibles- présentent un grand intérêt, car elles permettent d'en déduire la variation ΔV_s du potentiel de surface, ainsi que la variation $\Delta\delta$ due à la couche dipolaire, alors qu'une mesure séparée de $\Delta\phi_t$ ne permet de déterminer que la variation globale $\Delta V_s + \Delta\delta$.

Dans le présent travail, seul $\Delta\phi_t$ est mesuré, car dans nos conditions expérimentales de pression ($P \approx 1$ torr), il n'est pas possible d'obtenir $\Delta\phi_{ph}$, dont la mesure nécessite une pression inférieure à 10^{-4} torr.

C. Théorie de la photosorption sur les semiconducteurs

Dans le cadre de la théorie électronique de la catalyse sur les semi-

conducteurs, VOLKENSTEIN ⁽⁷⁾ a étudié l'équilibre électronique existant entre les différentes formes chimisorbées possibles, ainsi que l'équilibre entre ces espèces et les molécules de la phase gazeuse. Un tel équilibre peut être déplacé sous l'influence de certains facteurs extérieurs au système adsorbat-adsorbant.

Il a été établi, en particulier, que la lumière peut faire croître ou diminuer la quantité des espèces chimisorbées (phénomène de photosorption).

Considérons le cas d'une molécule acceptrice A, c'est-à-dire capable de capter des électrons libres du réseau lorsqu'elle est chimisorbée en l'absence d'irradiation ⁽³²⁾. Soit N le nombre total de molécules chimisorbées de ce type. A l'équilibre, N° d'entre elles sont en état de liaison "faible" et N⁻ en état de liaison "forte".

$$N = N^{\circ} + N^{-}$$

Posons :

$$N^{-} = \eta N$$

d'où :

$$N^{\circ} = (1 - \eta) N$$

La condition d'équilibre d'adsorption avec la phase gazeuse s'exprime par :

$$N^{\circ} e^{-q/kT} + N^{-} e^{-\frac{q+v}{kT}} = a P$$

ou

$$(1 - \eta) \left(1 + \frac{\eta}{1 - \eta} e^{-\frac{v}{kT}} \right) = a \cdot e^{-q/kT} \cdot P \quad (\text{II.6})$$

P : pression

q et q + v : énergies de liaison correspondant respectivement aux cas de chimisorption "faible" et "forte".

$$a = \frac{a_0}{\sqrt{M kT}} \quad \text{avec } M : \text{masse de la molécule}$$

Il est admis ⁽⁷⁾ que :

$$\frac{\eta}{1 - \eta} e^{-\frac{v}{kT}} \ll 1 \quad (\text{II.7})$$

L'inégalité (II.7) exprime, que seules sont sujettes à la désorption les particules en état de liaison "faible".

A partir des expressions (II.6) et (II.7), il vient :

$$N^{\circ} = a e^{\frac{q}{kT}} P \quad (\text{II.8})$$

$$\text{et} \quad N = a \cdot \frac{e^{\frac{q}{kT}} \cdot P}{1 - \eta} \quad (\text{II.9})$$

η caractérise donc la capacité d'adsorption de la surface, et peut varier sous l'influence de la lumière. Si η augmente la photoadsorption a lieu, si η diminue il y a photodésorption.

$$\text{Posons } \gamma = \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{\eta}{1 - \eta} = \frac{N_0^+}{N_0^-} \cdot \frac{N^-}{N^+}$$

l'indice inférieur "o" caractérisant les concentrations en l'absence de lumière.

D'après l'équation (II.8), à pression constante, $N_0^+ = N^+$

d'où :

$$\gamma = \frac{N^-}{N_0^-}$$

Sous l'influence de la lumière, seule varie la quantité de molécules fortement chimisorbées.

Soit $\Delta N = N - N_0$ cette quantité

$$\Delta N = N^- - N_0^- = N_0^- (\gamma - 1)$$

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \eta (\gamma - 1) \quad (\text{II.10})$$

Le signe de la variation ΔN , de N sous l'influence de la lumière, est déterminé, d'après l'équation (II.10), par la valeur relative de γ par rapport à 1.

Soit n_s et n_{0s} les concentrations des électrons libres en surface, respectivement en présence et en l'absence d'irradiation. Représentons par p_s et p_{0s} les concentrations en trous, correspondantes.

Dans ces conditions,

$$\gamma = \gamma \left(\frac{\Delta n}{n_{0s}}, \frac{\Delta p}{p_{0s}} \right) \text{ où } \Delta n = n_s - n_{0s}$$

$$\Delta p = p_s - p_{0s}$$

L'étude détaillée de l'équilibre électronique en surface, conduit à :

$$\gamma = \frac{1 + \alpha + \frac{\Delta n}{n_{0s}}}{1 + \alpha + \frac{\Delta p}{p_{0s}}} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{L'équation (II.10) entraîne } \frac{\Delta N}{N_0} = \eta \frac{(\Delta n/n_{0s} - \alpha \Delta p/p_{0s})}{1 + \alpha + \alpha \Delta p/p_{0s}} \quad (\text{II.12})$$

$$\text{avec } \alpha = e \frac{\epsilon^- - t}{kT}$$

α caractérise la position du niveau de Fermi en surface, et la position de la molécule acceptrice A dans le diagramme d'énergie, avant l'irradiation (fig. 16).

D'après l'équation (II.12), il y a :

- photoadsorption si $\frac{\Delta n}{n_{0s}} > \alpha \frac{\Delta p}{p_{0s}}$
- photodésorption si $\frac{\Delta n}{n_{0s}} < \alpha \frac{\Delta p}{p_{0s}}$
- aucune influence de la lumière sur la capacité d'adsorption si $\frac{\Delta n}{n_{0s}} = \alpha \frac{\Delta p}{p_{0s}}$

Dans le cas d'une molécule donneuse, un raisonnement analogue au précédent établit qu'il est nécessaire d'invertir dans l'expression de γ , définie par l'équation (II.11), le numérateur et le dénominateur. Ce résultat conduit à des conclusions opposées à celles concernant une molécule acceptrice, soit :

- photoadsorption si $\frac{\Delta n}{n_{0s}} < \alpha \frac{\Delta p}{p_{0s}}$
- photodésorption si $\frac{\Delta n}{n_{0s}} > \alpha \frac{\Delta p}{p_{0s}}$
- aucune influence de la lumière sur la capacité d'adsorption si $\frac{\Delta n}{n_{0s}} = \alpha \frac{\Delta p}{p_{0s}}$

Le problème se ramène aux calculs de $\frac{\Delta n}{n_{0s}}$ et de $\frac{\Delta p}{p_{0s}}$ en fonction de la fréquence et de l'intensité de la lumière incidente, qui dépendent des mécanismes de l'absorption de la lumière par le cristal (mécanisme excitonique, ou mécanisme électronique).

VOLKENSTEIN et KARPENKO ⁽³³⁾ ont déterminé dans le cas du mécanisme électronique, une forme plus explicite de γ et en ont déduit les critères permettant de connaître le signe de la photosorption.

γ est mis sous la forme :

$$\gamma = \frac{\Delta n}{n_{0s}} \cdot \frac{p_{0s}}{\Delta p} \exp \left(\frac{\epsilon - V_{0s} + v}{kT} \right) - 1$$

ϵ est la distance entre le milieu de la bande interdite et le niveau de Fermi, v caractérise le niveau énergétique de la molécule adsorbée (fig. 16).

Dans l'hypothèse exprimée par :

$$\Delta n(x), \Delta p(x) \ll p_0(x) \quad \text{si } p_0(x) \gg n_0(x)$$

$$\Delta n(x), \Delta p(x) \ll n_0(x) \quad \text{si } n_0(x) \gg p_0(x),$$

VOLKENSTEIN et KARPENKO ont pu résoudre l'équation de Poisson et l'équation de continuité pour les électrons et les trous.

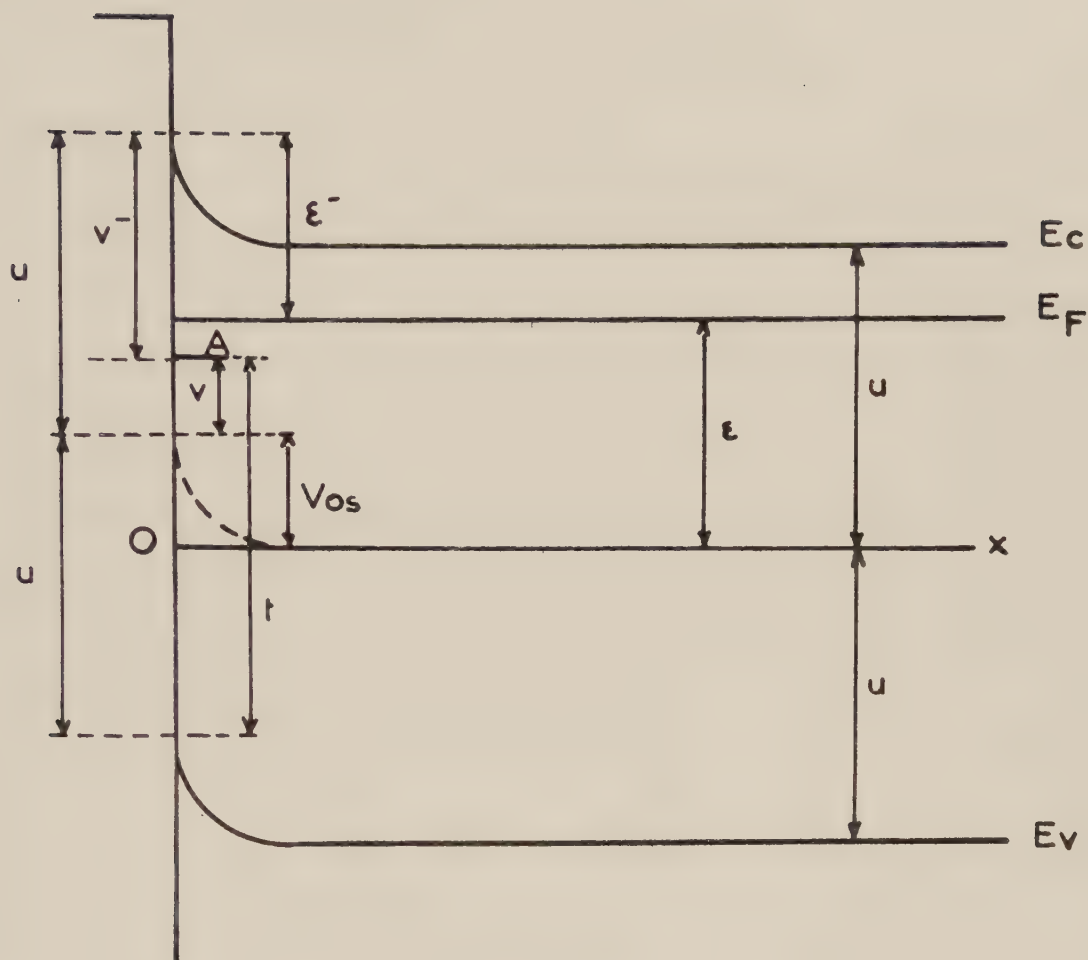


FIGURE 16 – Diagramme de bandes d'un semiconducteur n en présence de molécules acceptrices.

Ils ont trouvé que :

$$\gamma = \exp (- \Lambda / kT) - 1 \text{ où } \Lambda = \epsilon + V_{0s} - v$$

Dans ces conditions, nous sommes en présence,

- dans le cas de molécules acceptrices :

. d'un effet positif (photoadsorption) si $\Lambda < 0$

. d'un effet négatif (photodésorption) si $\Lambda > 0$

- dans le cas de molécules donneuses :

. d'un effet positif (photoadsorption) si $\Lambda > 0$

. d'un effet négatif (photodésorption) si $\Lambda < 0$

Ainsi, pour un adsorbant et un adsorbat donné (c'est-à-dire pour v donné), le sens de l'effet est déterminé par la position du niveau de Fermi à l'intérieur du cristal (ϵ), et par le degré de courbure de la zone de surface V_{0s} , en l'absence de lumière. Ceux-ci dépendent à leur tour de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, des conditions expérimentales, et de toute l'histoire de l'échantillon avant l'irradiation. Ces résultats théoriques expliquent que certains auteurs ⁽³⁴⁾ aient pu observer selon la pression de la phase gazeuse et les conditions de traitement préalable de l'échantillon, soit une photoadsorption, soit une photodésorption.



CHAPITRE III

APPAREILLAGE - MATIERES PREMIERES

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Introduction

Le travail d'extraction thermoélectrique des solides peut être mesuré à l'aide de diverses techniques adaptées à la nature du solide et aux conditions expérimentales envisagées. Les méthodes employées diffèrent suivant que le solide est soit un monocristal ou un film, soit une poudre polycristalline et suivant la valeur des paramètres fondamentaux définissant l'état du système réactionnel tels que la pression et la température. Mais la plupart d'entre elles (mesure du pouvoir émissif, méthode de l'émission de champ, méthode de la diode) exigent que les mesures soient effectuées sous une pression inférieure à 10^{-4} torr, domaine assez différent de celui utilisé habituellement en catalyse (pressions 10^4 à 10^6 fois plus élevées). De plus, certaines de ces méthodes donnent la mesure du travail d'extraction photoélectrique qui, généralement, n'est pas égal au travail d'extraction thermoélectronique, dans le cas d'un semiconducteur.

Pour ces diverses raisons, a été retenue la méthode de mesure de la différence de potentiel de contact qui, en donnant la différence de potentiel de contact (DPC) entre un solide de référence et le solide étudié, doit permettre de trouver la valeur du travail d'extraction thermoélectronique du solide. Mais en fait, à cause de certaines limitations que nous étudions plus loin (en particulier, difficultés de définition d'un état de référence "absolu"), seules les variations relatives de la DPC, dans les limites d'une même expérience, et pour des conditions expérimentales bien définies, sont envisagées. La mesure de la DPC peut être effectuée, soit par la méthode du condensateur fixe ⁽³⁵⁾, soit par la méthode du condensateur vibrant ^(36, 37, 38, 39), appelée aussi méthode de Kelvin-Zisman, utilisée et améliorée dans un précédent travail ⁽¹⁴⁾.

Le dispositif expérimental envisagé pour cette étude, a été réalisé dans le but de satisfaire aux desiderata suivants :

a - obtention d'un vide non contaminant, en particulier exempt de traces de mercure ou d'hydrocarbures, par un système de pompage approprié, pour permettre ensuite l'introduction de gaz sélectionnés.

b - mesure des variations de la DPC au cours de l'adsorption de gaz, et sous irradiation, par un dispositif électronique perturbant le moins possible l'état du système réactionnel. En effet, la méthode utilisée est une méthode de zéro, comme il l'est indiqué plus loin.

c - la cellule de mesure doit être conçue de façon à permettre une irradiation de l'échantillon seul, sans que le rayonnement ait une influence sur toute autre partie de la cellule, en entraînant une variation "parasite" de la DPC.

A. Description du dispositif d'obtention du vide

Pour suivre les variations de la différence de potentiel de contact (DPC), soit au cours de l'adsorption de gaz purs, soit dans le vide, il est nécessaire de réaliser au préalable un vide non contaminant ⁽⁴⁰⁾, c'est-à-dire exempt de produits de craquage des huiles de pompe à diffusion ou de vapeurs de graisse, provenant des rodages, qui en s'adsorbant, peuvent modifier les propriétés de l'échantillon ⁽⁴¹⁾. D'autre part, l'or ayant été choisi pour l'électrode de référence, celle-ci peut être influencée par quelques traces de vapeurs de mercure non piégées, provenant de la pompe à diffusion. Il a été en effet montré ^(42, 43, 44, 45) que le travail d'extraction de l'or diminue de façon importante lorsque ce métal de référence est mis en présence de très faibles quantités de mercure, même de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} torr.

Pour ces deux principales raisons, un système comprenant trois pompes cryogéniques et des vannes métalliques sans graisse a été utilisé et est représenté sur la figure 17. L'obtention du vide est réalisée de la manière suivante : l'évacuation préalable de l'installation est effectuée par une trompe à eau. Celle-ci peut être éventuellement remplacée par une pompe à palettes munie d'un piège à tamis moléculaires 13 X. Ce deuxième système peut fonctionner pendant quelques minutes sans qu'il y ait contamination par les vapeurs organiques. Nous avons en effet vérifié sur un dispositif semblable, connecté à un spectrographe de masse quadrupolaire (Varian, modèle 974-0002) l'absence de produits organiques provenant de l'huile de la pompe à palettes. Le vide primaire est ensuite obtenu par la première des pompes cryogéniques à sorption contenant des zéolithes immergés dans l'azote liquide. La pression atteinte au terme de 30 mn est de l'ordre de 10^{-3} torr. La seconde pompe à sorption est alors mise en fonctionnement après isolement de la première par une vanne à ultra-vide Granville-Philips. La pression est ainsi abaissée vers 10^{-4} à 10^{-5} torr. La troisième pompe, montée en parallèle avec les deux précédentes, permet de réaliser une pression limite de 4.10^{-7} torr, qui est obtenue au terme de deux heures environ, dans l'appareil ne contenant pas d'échantillon d'anatase. Avec un échantillon d'anatase pulvérulente, la pression limite n'est alors que de 1.10^{-6} torr.

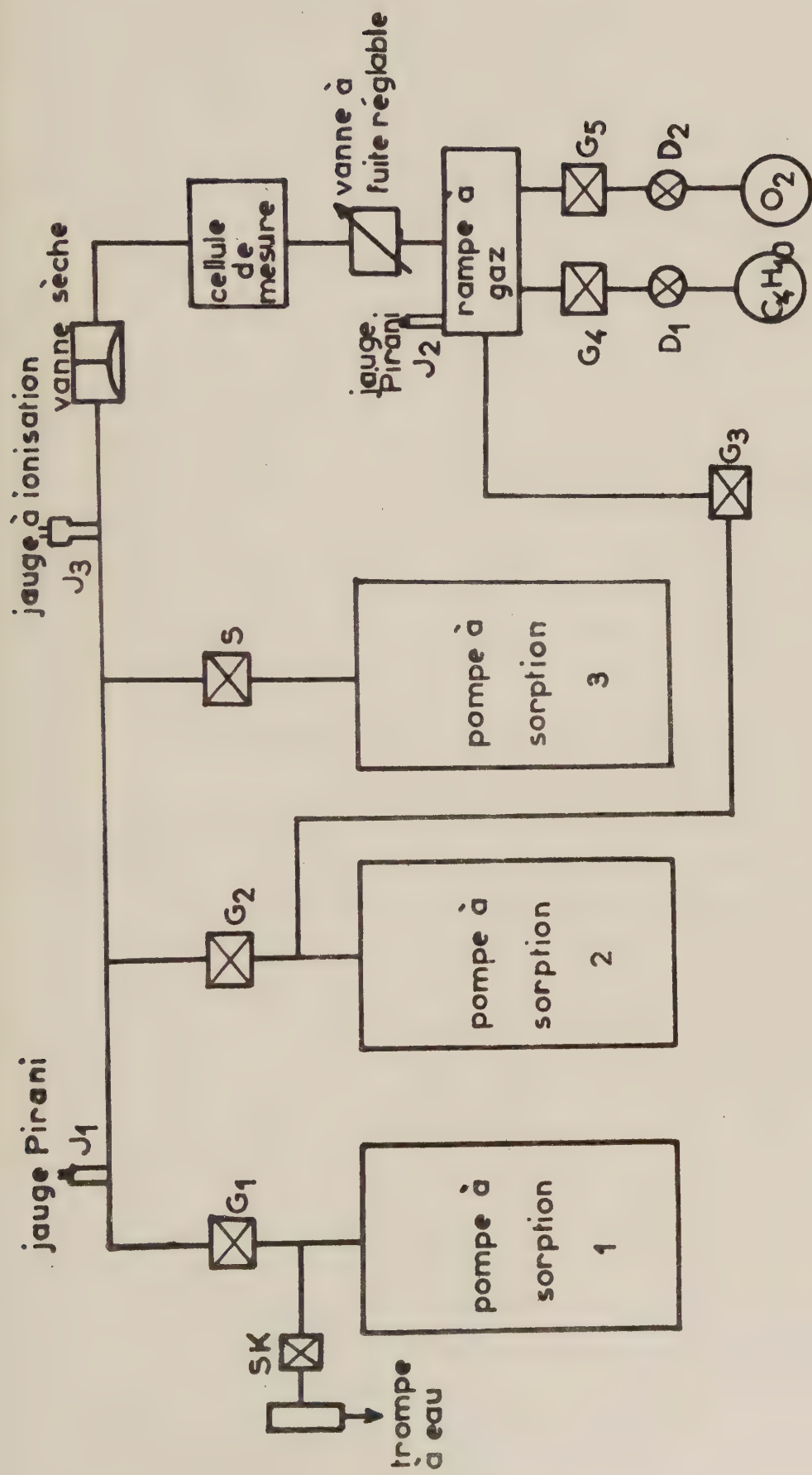


FIGURE 17 – Schéma du dispositif d'obtention du vide

SK : vanne Stop Koch , S : vanne métallique Selfa , D₁ et D₂ : détendeurs ,
G₁, G₂, G₃, G₄, G₅ : vannes métalliques Granville Philips .

Les premiers essais ont toutefois montré que la pression, même en l'absence d'échantillon solide, ne pouvait diminuer au-dessous de 10^{-5} torr, à cause de gaz non adsorbés par les pompes à sorption à -195°C (principalement l'hydrogène provenant du dégazage des vannes métalliques et les gaz rares résiduels comme l'hélium). Ces gaz non sorbables à -195°C sont éliminés en effectuant préalablement au pompage cryogénique, un balayage de l'appareil par de l'azote très pur sous une pression de 2 torr environ, pendant une demi-heure. Enfin, à partir d'une rampe à gaz, il est possible d'introduire des gaz à une pression déterminée grâce à une vanne à fuite réglable Granville-Philips.

Les pressions variant de la pression atmosphérique à 10^{-3} torr sont mesurées à l'aide de deux jauges Pirani Leboeuf J_1 et J_2 (voir schéma 17), tandis que les pressions inférieures à 10^{-3} torr sont mesurées à l'aide d'une jauge à ionisation Edwards J_3 , type Bayart-Alpert. Lorsque J_3 est allumée, le filament incandescent pollue l'atmosphère résiduelle, surtout par du monoxyde de carbone. Ce gaz peut diffuser jusqu'à la cellule, et faire varier le travail d'extraction thermoélectronique de l'échantillon de dioxyde de titane, en s'adsorbant ou en réagissant avec celui-ci. Pour empêcher cet effet, une vanne "sèche", placée entre la cellule et la jauge à ionisation, permet d'isoler la cellule au cours des mesures de pression effectuées avec J_3 .

B. Description de la cellule de mesure

La cellule de mesure, schématisée sur la figure 18, est constituée essentiellement par une enceinte en pyrex, munie d'une fenêtre en quartz Spectrosil, permettant de laisser passer le rayonnement ultraviolet. Le passage des connexions électriques, aux différents éléments (électrode fixe, électrode vibrante, évacuation des charges statiques) se fait au moyen de soudures pyrex-kovar. L'électrode fixe est le porte-échantillon qui est constitué d'un socle en pyrex, recouvert d'une mince couche d'or. Une excavation cylindrique d'un diamètre de 20 mm et d'une profondeur de 2 mm est destinée à recevoir l'échantillon pulvérulent qui est relié à la masse. L'électrode mobile est un anneau en or auquel est soudée une fine grille d'or (Cacermet, épaisseur 10-12 μ , barreau 60 μ , pas 0,5 mm) laissant passer 80 % du rayonnement ultraviolet incident qui arrive ainsi perpendiculairement à la surface de l'échantillon. L'électrode mobile a un diamètre de 16 mm, inférieur au diamètre de l'excavation du porte-échantillon en vue d'éliminer les effets de bord. L'électrode mobile est reliée à une table vibrante par l'intermédiaire d'une tige de tungstène, isolée de la masse au moyen d'un raccord verre-tungstène doré. Cette électrode de référence peut être convenablement disposée par rapport à la surface de l'échantillon grâce à l'élasticité du soufflet en verre traversé par la tige vibrante. La surface interne de la

cellule (sauf la fenêtre en quartz) est rendue conductrice par dépôt d'une couche transparente de SnO_2 , ce qui permet d'éliminer les charges statiques qui apparaissent sur le verre à l'intérieur de la cellule et perturbent les mesures. Il a été montré que ce dépôt est inactif catalytiquement et chimiquement ⁽⁴⁶⁾. Par ailleurs, depuis deux à trois ans, des chercheurs soviétiques et polonais l'utilisent comme électrode de référence, en atmosphère oxydante ⁽⁴⁷⁾. Le socle du porte-échantillon qui est démontable, est maintenu par deux brides permettant de serrer le joint en Viton ou en indium qui assure l'étanchéité de la cellule.

C. Dispositif électronique de mesure de la DPC

1 - Principe de la méthode de Kelvin-Zisman

Sur la figure 19 est représenté le schéma de principe de la méthode de Kelvin. Un condensateur plan C (capacité C) est constitué de deux électrodes e_1 et e_2 : e_1 est l'échantillon à étudier, fixe, et e_2 est l'électrode de référence (dans notre cas, la grille d'or), animée d'un mouvement sinusoïdal dans le temps, perpendiculairement à son plan, autour d'une position moyenne. La charge du condensateur étant $Q = CV$ (V tension aux bornes du condensateur, égale à la DPC), la variation dans le temps de C, engendre un courant $i = dQ/dt$, qui est recueilli aux bornes d'une résistance de charge R. Une tension d'opposition V' introduite dans le circuit, permet d'annuler ce courant. V' est égale, au signe près, à la différence de potentiel de contact V.

La méthode de Kelvin-Zisman, qui est une méthode de zéro, possède des caractéristiques intéressantes pour l'étude des propriétés de surface des catalyseurs réels, en particulier pulvérulents :

- elle ne perturbe pas l'équilibre électronique et thermodynamique du système.
- elle n'atteint que les propriétés de surface, qui jouent un rôle fondamental en catalyse hétérogène.
- elle donne une valeur moyenne de la DPC, ce qui explique que la mesure de la DPC soit indépendante de la texture de l'échantillon, celle-ci ne modifiant que la capacité du condensateur.
- elle permet d'étudier des échantillons en atmosphère gazeuse, sous n'importe quelle pression, la nature de l'atmosphère ne modifiant que la permittivité du diélectrique entre les deux armatures et dans des conditions réactionnelles (température) déterminées.
- enfin, elle permet, grâce à un dispositif d'auto-compensation, de suivre de façon continue les variations de la DPC sans perturber l'état électronique de l'échantillon et de les enregistrer.

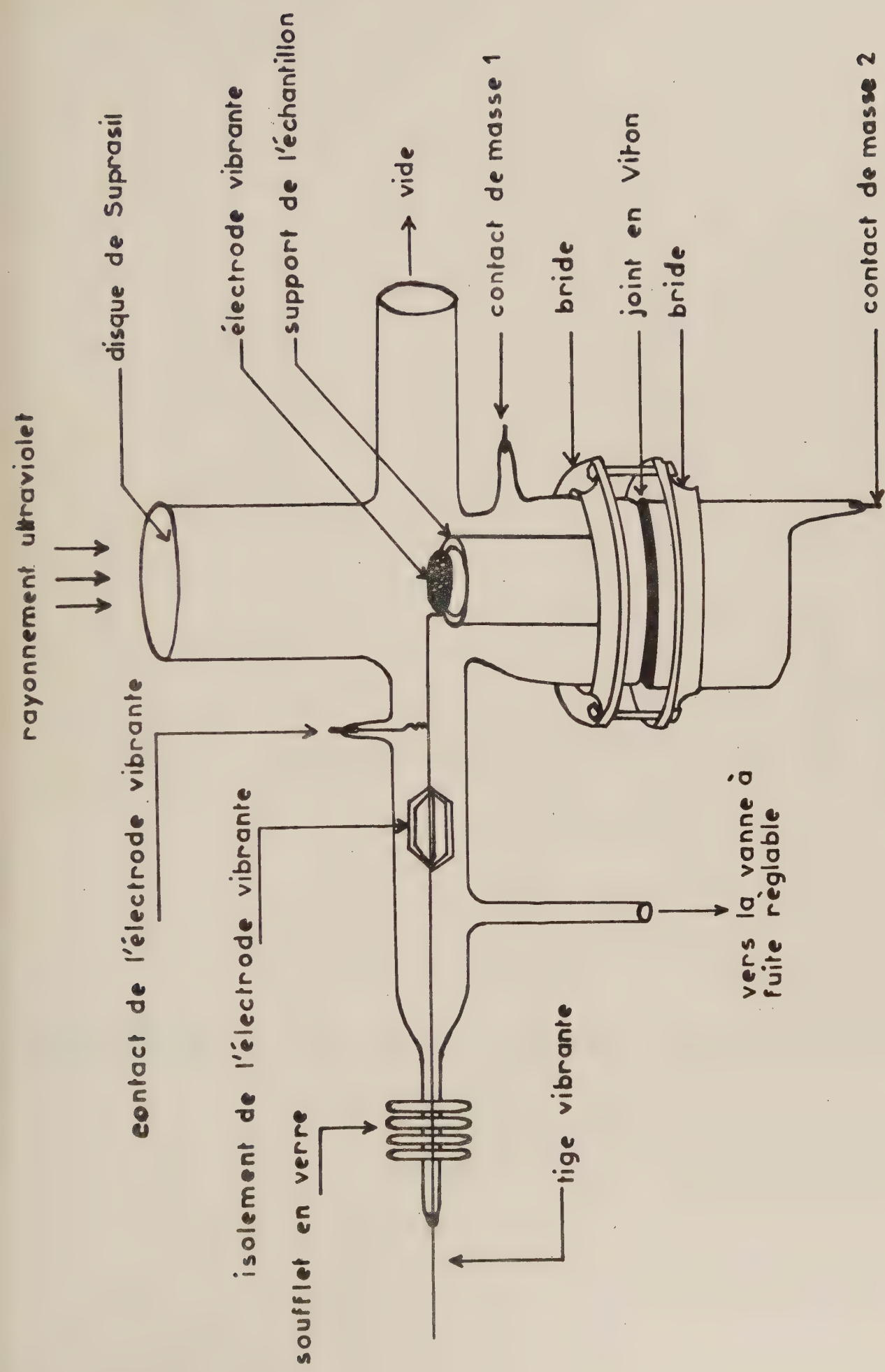
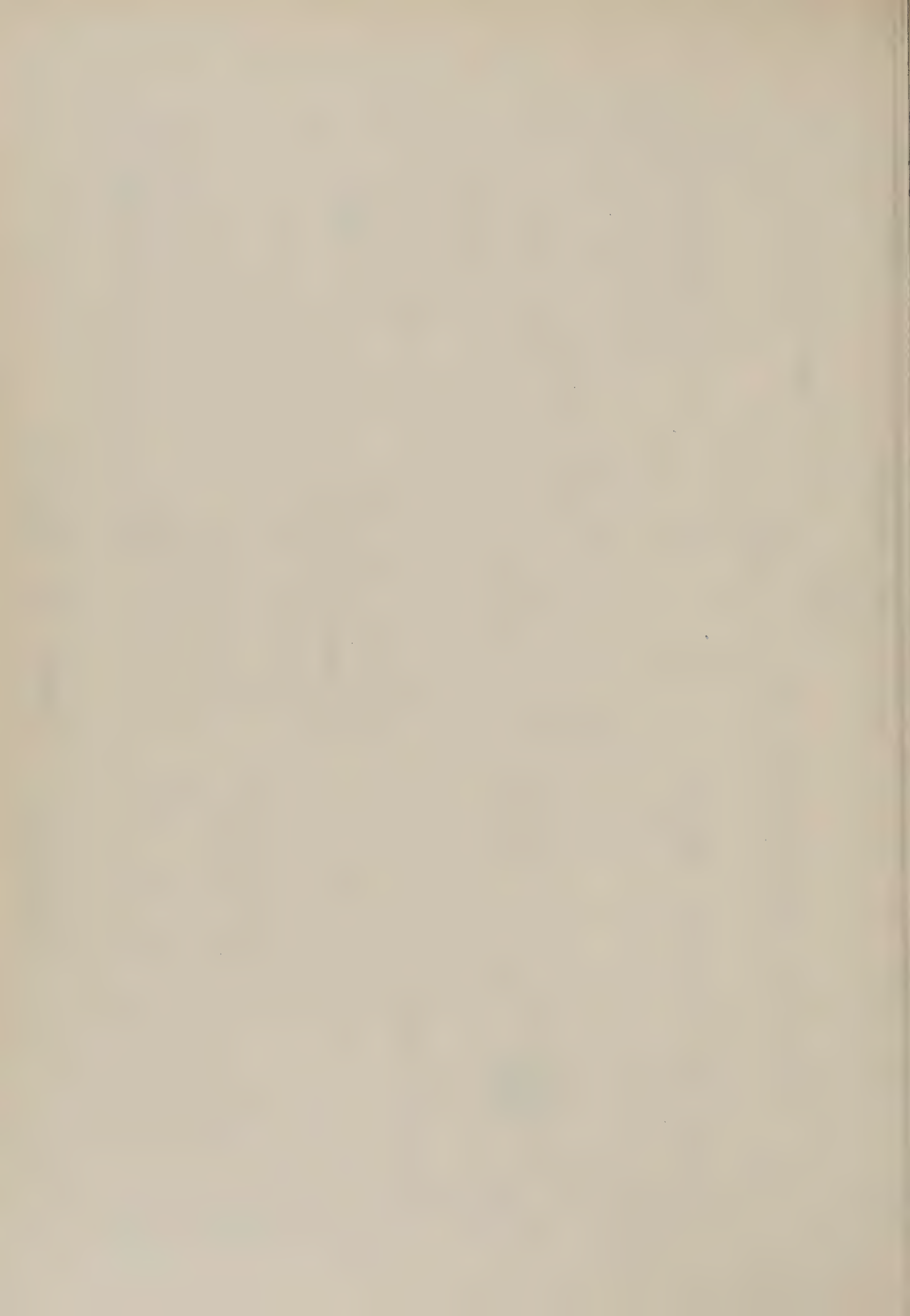


FIGURE 18 - Cellule de mesures



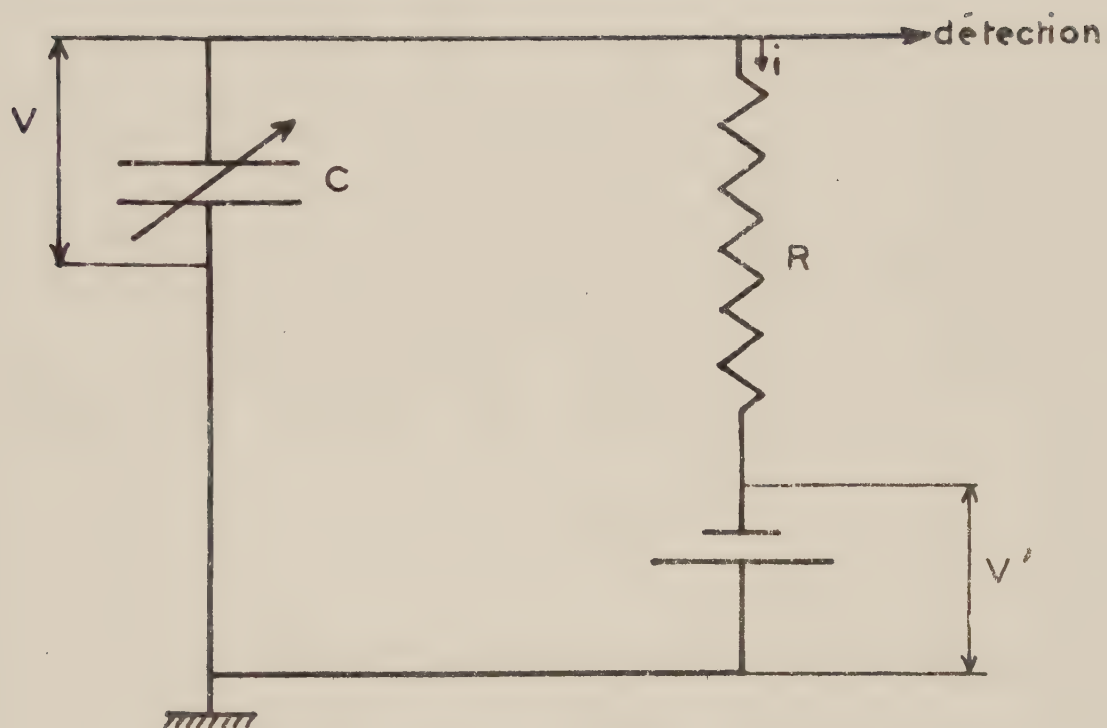
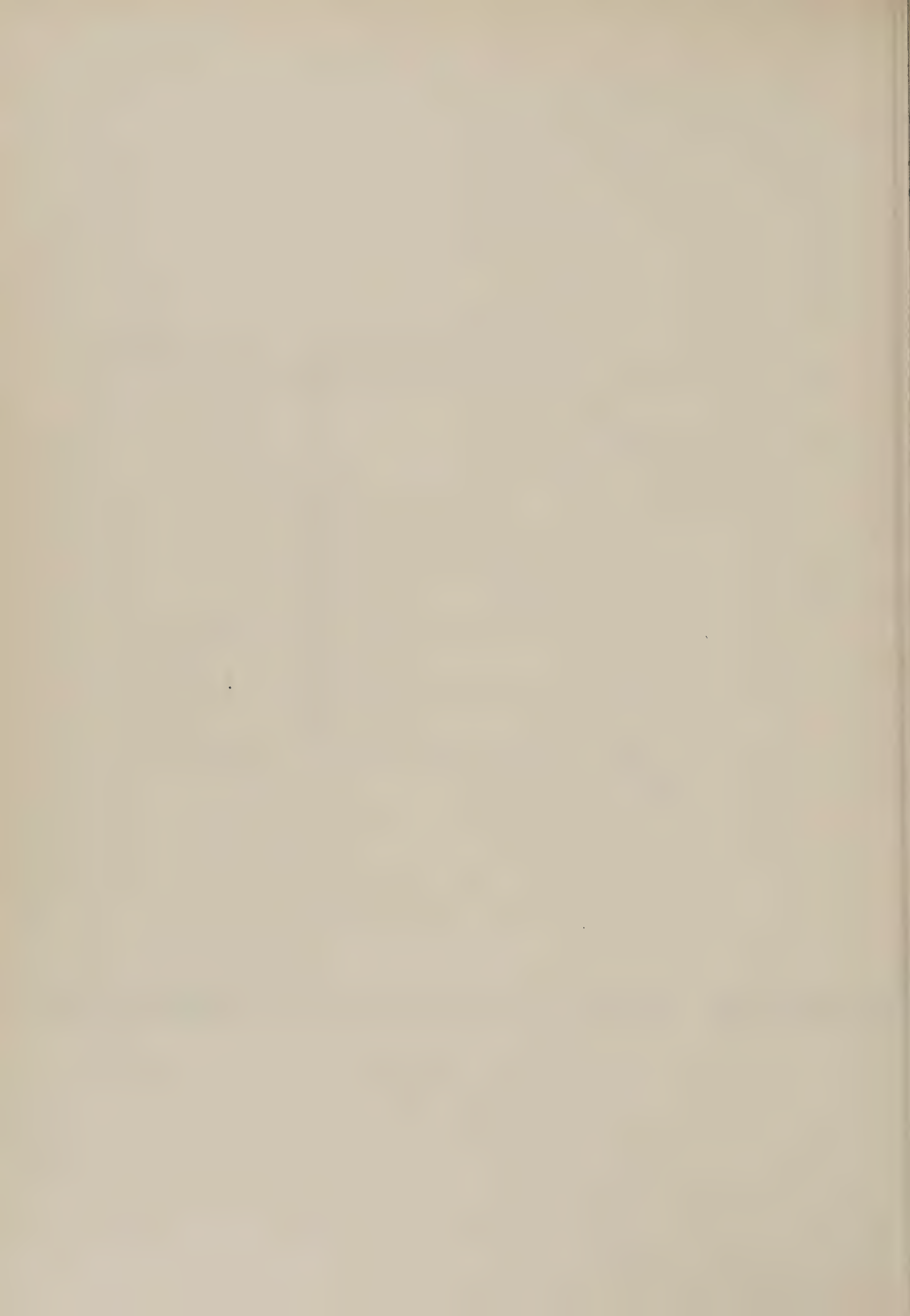


FIGURE 19 - Schéma de principe de la méthode de Kelvin.



2 - Détection électronique

2.1 Auto-équilibrage (36,37,39)

Le dispositif électronique permettant la mesure de la DPC et l'auto-équilibrage du système est représenté sur la figure 20. Ce dispositif ayant été étudié en détail dans un précédent travail ⁽¹⁴⁾, nous décrivons succinctement les différentes parties qui le constituent, [dont certaines ont été modifiées par rapport à l'appareillage décrit dans la référence ⁽¹⁴⁾], après avoir rappelé le principe théorique de l'auto-équilibrage.

Considérons le schéma de la figure 19. En résolvant l'équation différentielle pour la fonction $i(t)$, [$i(t)$: courant dans la résistance R , t : temps], il est facile de montrer qu'une solution approchée, à l'état stationnaire, de la tension Ri aux bornes de la résistance R , est de la forme : $V_R = a (V + V') \sin wt$ (a : constante, w : pulsation de l'électrode vibrante). Ce résultat n'est valable que pour $RCw \gg 1$, condition toujours réalisée expérimentalement.

La tension V_R est amplifiée, redressée, filtrée, puis réinjectée à l'entrée du dispositif électronique (figure 20). Soit e la tension enregistrée et G le gain global de la chaîne d'amplification. Alors :

$$e = G (V + V' - e) \quad e = \frac{G}{1 + G} (V + V')$$

Comme $G \gg 1$, $e \approx V + V'$

2.2 Eléments du montage électronique et leur fonction

Les liaisons entre les différents éléments du montage sont indiquées sur la figure 20. Leurs fonctions sont les suivantes :

a) générateur basse fréquence et table vibrante :

Le générateur basse fréquence est constitué essentiellement d'un oscillateur dont la fréquence peut varier de 100 à 200 H_z , et d'un amplificateur de puissance 0 - 3 W. Le générateur fournit l'énergie qui assure la vibration de l'électrode de référence par l'intermédiaire d'un transducteur électromécanique (table vibrante).

b) adaptateur d'impédance :

Il permet de réaliser l'adaptation entre l'impédance présentée par le condensateur de Kelvin à l'intérieur de la cellule, et l'impédance d'entrée de l'amplificateur sélectif. Il comprend principalement un transistor à effet de champ qui répond aux caractéristiques voulues (impédance de sortie de quelques $k\Omega$)

c) amplificateur sélectif :

C'est un amplificateur basse fréquence classique avec chaîne de contre réaction sélective. La sélectivité est obtenue au moyen d'un filtre qui ne laisse

pas passer la fréquence choisie pour faire vibrer l'électrode de référence.

d) détection synchrone :

La tension de sortie de l'amplificateur est redressée par un pont de détection synchrone ne laissant passer que le signal en phase avec un signal de référence donné par le générateur basse fréquence. Cette méthode de redressement permet un second filtrage du signal.

e) filtre RC :

A la sortie de la détection de phase, une cellule RC rend la tension linéaire et la filtre.

f) amplificateur continu :

Constitué principalement d'un amplificateur opérationnel, il amplifie la tension redressée et permet un second filtrage de cette tension, avant de la réinjecter à l'entrée de la cellule. Il réalise en même temps le rôle d'adaptateur d'impédance.

g) générateur de tension continue :

C'est un décaleur d'origine Tacussel, type D 12221. Il fournit une contre-tension V' au circuit de mesure égale à V . Cette tension est ajustable des millivolt en millivolt de 0 à 10 V. Plus la contre-tension V' est proche de la valeur de la DPC, plus la méthode est sensible.

h) oscilloscope :

Un oscilloscope Philips, type GM 5639, est branché en dérivation à la sortie de l'amplificateur sélectif. Il permet de vérifier la forme et l'amplitude de la tension de sortie de ce dernier. L'oscilloscope peut être également branché à la sortie de la détection synchrone, pour régler la phase de façon précise, et trouver la contre-tension V' opposée à V , avant que la tension d'auto-équilibrage ne soit réinjectée.

i) enregistreur :

Un enregistreur Tacussel, du type EPL 1 A, est branché en dérivation sur l'amplificateur continu, et permet d'enregistrer en permanence les variations de la DPC.

3 - Facteurs limitant la précision des mesures de DPC

Les trois principales sources d'erreurs sont les effets de bruits, l'influence des capacités parasites, et les variations de l'électrode de référence sous irradiation, et en atmosphère gazeuse.

a - Bruits :

Ils sont d'origines diverses : bruit du préamplificateur de la détection électronique, bruit provenant de la tension du secteur, bruit engendré par

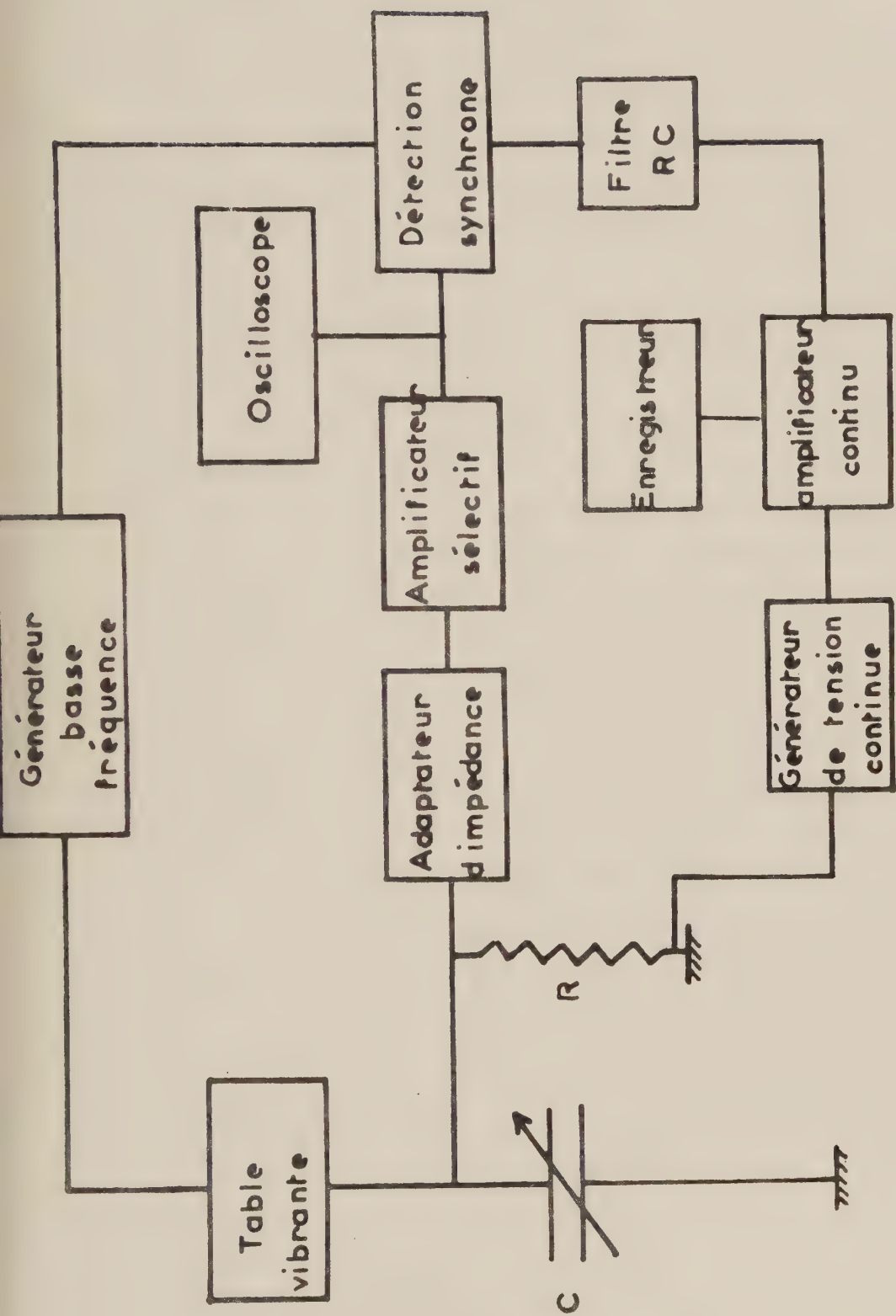


FIGURE 20 - Schéma d'ensemble du dispositif électronique.

les vibrations parasites de la cellule tout entière, qui reçoit une faible partie de l'énergie mécanique fournie par la table vibrante.

Le bruit du préamplificateur est minimisé grâce à l'emploi d'un transistor à effet de champ dont l'impédance d'entrée élevée ($10^{12} \Omega$) permet d'effectuer des mesures sans perturber l'état du condensateur de Kelvin.

L'importance des signaux parasites provenant du secteur est diminuée notablement en choisissant une fréquence d'oscillation de l'électrode vibrante, différente de la fréquence fondamentale 50 Hz et de ses harmoniques, par exemple 130 Hz . De plus, il est nécessaire que les connexions électroniques (sauf celles reliant les différents points de masse), soient réalisées par câbles blindés. De même, le câblage des différents composants électroniques doit être fait en évitant toute boucle.

Le bruit microphonique, provenant des vibrations de la cellule, est le plus difficile à réduire. En effet, quelles que soient les précautions prises, il existe toujours un couplage mécanique entre la table vibrante et la cellule de mesure. Dans certains travaux ⁽⁴⁸⁾, lorsque la connexion entre la tige vibrante et les parois de la cellule est rigide, il est nécessaire, pour avoir une erreur acceptable, de monter la cellule sur un cadre très rigide, placé lui-même dans un bloc de béton, et de mettre la table vibrante sur un autre bloc séparé. Cependant il a été montré ^(49,50) qu'une liaison flexible entre cellule de mesure et transducteur électromécanique, grâce à un soufflet élastique, peut considérablement améliorer les performances. C'est ce type de liaison flexible qui a été utilisé dans notre dispositif, grâce à un soufflet en verre.

b - Influence des capacités parasites :

Le condensateur vibrant formé par l'électrode de référence et l'échantillon, n'est pas un système isolé, mais se trouve couplé électriquement avec les parois internes de la cellule. Dans le signal détecté, il existe donc une composante due aux capacités parasites ainsi définies. Ces effets capacitifs peuvent apparaître par suite de la présence de charges électrostatiques, sur les parois internes de la cellule, qui dans notre dispositif, sont éliminées par dépôt d'une couche conductrice de SnO_2 . SIMON ⁽⁵¹⁾ a calculé la valeur théorique de l'erreur introduite par les capacités parasites. Il a trouvé que cette valeur est proportionnelle à la différence de potentiel entre l'électrode vibrante et les parois de la cellule. Cette loi a été vérifiée expérimentalement par SURPLICE et D'ARCY ⁽⁵²⁾ qui trouvent aussi que l'erreur augmente linéairement avec la séparation moyenne des électrodes et avec l'amplitude de la vibration. D'après ces données, il apparaît judicieux de choisir un montage dans lequel l'électrode vibrante, et les parois internes de la cellule sont reliées au même potentiel de masse, le

signal étant pris sur l'électrode fixe et d'opérer avec une faible amplitude. En fait, dans un travail récent ⁽¹⁴⁾, il a été trouvé expérimentalement que, quel que soit le type de montage envisagé (signal pris sur l'électrode de référence ou signal pris sur l'électrode fixe), une même valeur de la DPC était obtenue, au millivolt près. Dans le présent travail, a été choisi le montage schématisé sur la figure 21 afin d'éliminer les capacités parasites.

Le sens de variation entre la composante d'erreur et la distance moyenne inter-électrodes d peut être expliquée qualitativement de façon simple. Lorsque d diminue, la capacité C du condensateur de Kelvin variant comme $1/d$, la tension du signal vrai, proportionnelle à $1/Cw$, varie linéairement avec d . Comme les armatures du condensateur parasite (parois de la cellule d'une part et électrodes du condensateur de Kelvin d'autre part) n'ont pratiquement pas changé de position, la capacité parasite a très peu varié, et par suite, le signal d'erreur. Donc le rapport entre le signal vrai (ayant augmenté du fait que d a diminué) et le signal d'erreur (pratiquement constant) a augmenté, ou ce qui revient au même, la composante relative du signal d'erreur, inverse du rapport précédent, a diminuée.

De même, il est possible d'expliquer la relation qualitative entre le signal d'erreur et l'amplitude b de la vibration de l'électrode de référence : pour augmenter b , il faut augmenter la puissance fournie à l'électrode vibrante, mais une partie de cette énergie étant transmise mécaniquement à la cellule toute entière, le bruit microphonique est augmenté d'autant, donc une partie du signal d'erreur. Cette augmentation n'est plus provoquée, du moins dans sa totalité, par la variation des capacités parasites.

En conclusion, il est nécessaire d'opérer avec une distance inter-électrodes la plus faible possible, et de faire vibrer l'électrode avec une amplitude suffisante, mais en lui fournissant une énergie minimale.

c - Influence de l'électrode de référence :

Dans ce qui précède, il a été envisagé les causes d'erreurs possibles dans la mesure de la DPC, erreurs introduites dans la détection électronique. Une autre erreur systématique est due au fait qu'il passe toujours un courant résiduel dans la résistance de charge R . Cependant, cette erreur relative ne dépasse pas 3 % en auto-équilibrage.

En fait, ces trois sources d'erreurs (bruits, capacités parasites, erreur systématique dans la détection), sont souvent négligeables devant l'erreur due aux variations de l'électrode de référence, ainsi que l'ont montré SURPLICE et D'ARCY dans une étude détaillée ^(48, 52). Pour chaque dispositif expérimental et pour chaque type d'expérience, il est nécessaire de faire, dans le cas envisagé, une étude précise de la stabilité de l'électrode de référence. Cette étude est

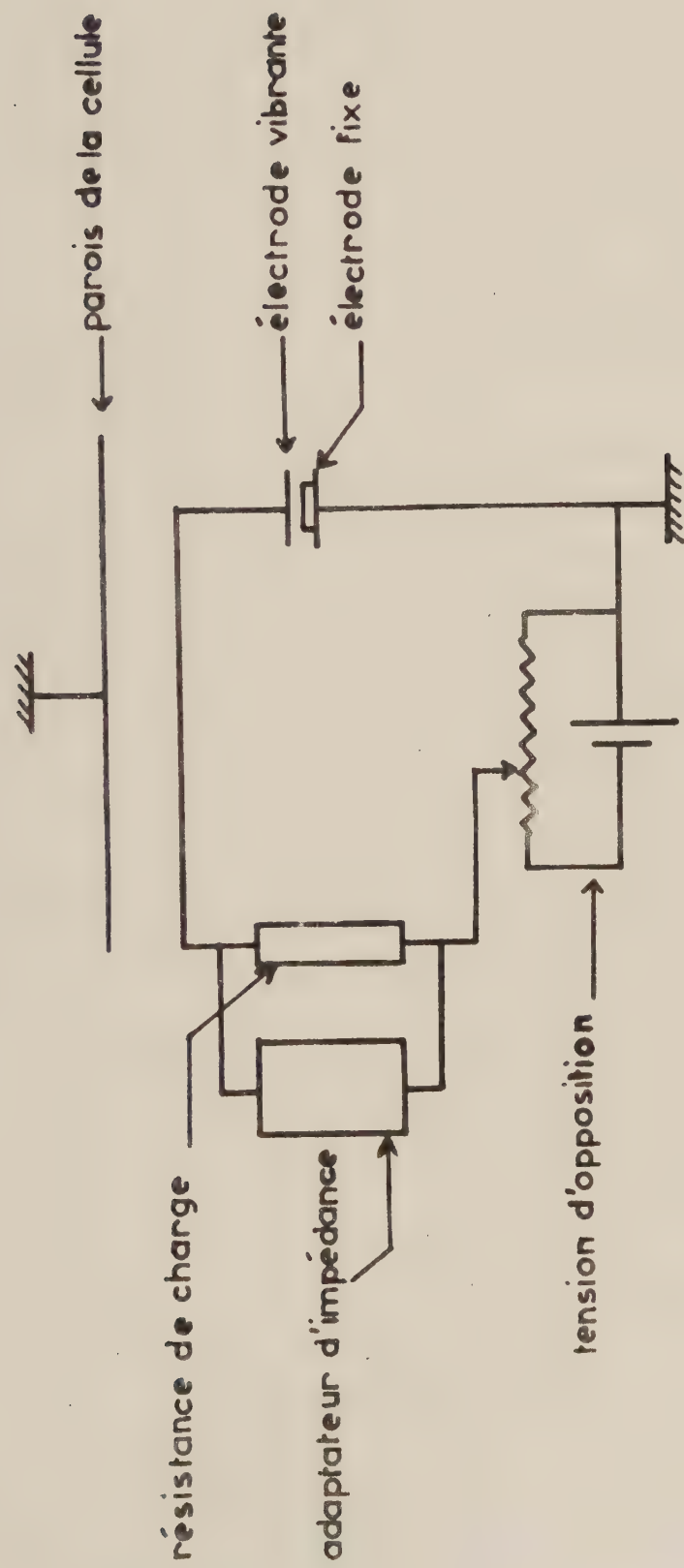


Figure 21 Connexion du circuit d'entrée au système
de détection électronique.



l'objet du paragraphe suivant.

4 - Etude de l'électrode de référence

Au cours de nos expériences, les deux principaux facteurs envisagés pour faire varier le travail d'extraction thermoélectronique de TiO_2 , sont l'irradiation par une source lumineuse et la nature de l'atmosphère gazeuse en contact avec l'échantillon. Aussi ces deux paramètres sont-ils considérés en détail dans l'étude de la stabilité de l'électrode de référence.

a - Choix de la source lumineuse :

Pour étudier les phénomènes de photovoltage, il a tout d'abord été utilisé comme source lumineuse une lampe à vapeurs de mercure Philips HPK 125 dont le spectre est riche en radiations ultraviolettes. Mais ce dispositif a dû être abandonné pour deux raisons.

D'une part, les photons d'énergie supérieure au seuil photoélectrique de l'or (correspondant à $\lambda \leq 2600 \text{ \AA}$) provoquent une émission d'électrons dans le vide, à partir du porte-échantillon, et de la grille d'or. Cet effet photoélectrique entraîne l'apparition d'un potentiel négatif parasite sur l'électrode mobile de référence sur laquelle est pris le signal permettant de mesurer la DPC. De plus, la source lumineuse fournit également des radiations infrarouges qui peuvent provoquer un échauffement important de l'échantillon d'anatase et produire des phénomènes d'origine purement thermique.

D'autre part, un second signal parasite est provoqué par la lampe HPK 125, alimentée en courant alternatif à partir du secteur (50 Hz). Il en résulte que les signaux électroniques sont modulés, et que le réglage de la détection et de l'auto-équilibrage, pour la mesure de la valeur de la DPC, devient imprécis.

A cause de ces effets parasites, la lampe HPK 125 a été remplacée par une lampe au xénon haute pression Osram XBO 250, alimentée en courant continu. Le faisceau lumineux produit est focalisé, puis dirigé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un prisme en quartz à réflexion totale. L'effet photoélectrique des courtes longueurs d'onde ($\lambda \leq 2600 \text{ \AA}$) et l'effet thermique des radiations infrarouges sont éliminés en intercalant entre la fenêtre en quartz et le prisme, un filtre optique Corning C.S. 7.60 ou C.S. 7.54 + 0.54. L'ensemble cellule-prisme-filtre optique est refroidi par air.

b - Stabilité de l'électrode de référence dans le vide, dans l'oxygène et dans l'isobutane :

Les critiques les plus importantes faites à la méthode de Kelvin-Zisman sont relatives à la stabilité de l'électrode de référence. En effet, le travail d'extraction thermoélectronique de celle-ci doit rester constant au cours

du temps, lorsque l'échantillon est soumis à différents traitements (chauffage, irradiation, adsorption de gaz), pour que les variations de la DPC mesurées ne soient dues qu'aux variations du travail d'extraction thermoélectronique de l'échantillon. Dans le cas contraire, l'évolution du travail d'extraction thermoélectronique de l'électrode de référence doit être parfaitement connue, afin de pouvoir calculer la valeur exacte de la DPC or-anatase. Pour cette raison, nous avons été amenés à étudier le comportement de l'électrode de référence dans le vide, dans l'oxygène, et dans l'isobutane, en présence ou non d'irradiation ultraviolette.

La stabilité de cette électrode, sous irradiation, a été vérifiée, compte tenu de certaines hypothèses, grâce à deux expériences successives (appelées "séquence 1" et "séquence 2"), dans lesquelles la valeur absolue de la DPC or-or (c'est-à-dire porte-échantillon-électrode mobile de référence) a été mesurée. Au début de ces expériences, la DPC or-or sous vide, en l'absence d'irradiation, a été trouvée respectivement égale à 50 mV et 25 mV. L'existence de cette DPC résiduelle -qui, bien que n'étant pas nulle, est toutefois très faible- est due au fait que l'or de chacune des électrodes (constituées d'un ensemble de micro-cristaux) est d'une provenance différente, donc possède une texture et certainement une structure (orientation des cristaux) différentes. Il a été en effet montré que, dans le cas d'un monocristal, le travail d'extraction de l'or dépend de la face cristallographique ⁽⁵³⁾. Par ailleurs, le fait de ne pas trouver la même valeur dans deux expériences successives, s'explique par une légère variation du positionnement des électrodes au cours de la préparation de la cellule.

Les résultats obtenus au cours de l'étude de la stabilité de l'électrode de référence sont schématisés sur les figures 22 et 23, le symbole "+ U.V." correspondant au début de l'irradiation avec un filtre optique Corning C.S. 7.60 ou C.S. 0.54 (dont les courbes de transmission sont données sur la figure 24) et "-U.V." à l'arrêt de l'irradiation. Les pressions utilisées sont de 1.10^{-6} torr pour le vide, et de 2 torr pour l'oxygène et l'isobutane. Chacune des séquences 1 et 2 (fig. 22 et 23) a d'abord été effectuée avec le filtre C.S. 7.60, puis avec le filtre C.S. 0.54.

Dans la séquence 1 (fig. 22), la DPC résiduelle porte-échantillon-électrode de référence mesurée, dans le vide dynamique de 1.10^{-6} torr, est de 50 mV. L'oxygène est alors introduit sous une pression de 2 torr. La DPC atteint 35 mV en une demi-heure, et se stabilise à cette valeur. Les deux électrodes sont ensuite irradiées, d'où une nouvelle valeur de la DPC (40 mV) qui reste constante au bout d'un quart d'heure d'irradiation. Lorsque celle-ci est arrêtée, la DPC diminue de 5 mV en 10 mn. Après évacuation de l'oxygène, elle ne varie pas. Pour une nouvelle irradiation, la valeur de la DPC est de 43 mV, après 10 mn.

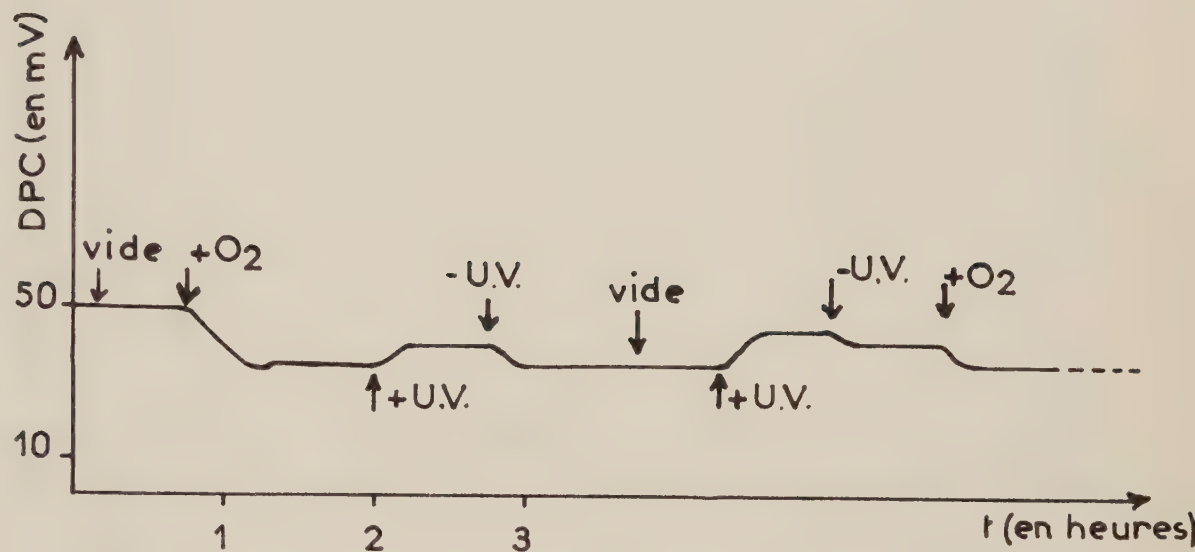


FIGURE 22 (séquence 1) – Variations de la DPC porte - échantillon - électrode de référence, en présence d'oxygène, sous rayonnement ultraviolet, en fonction du temps.



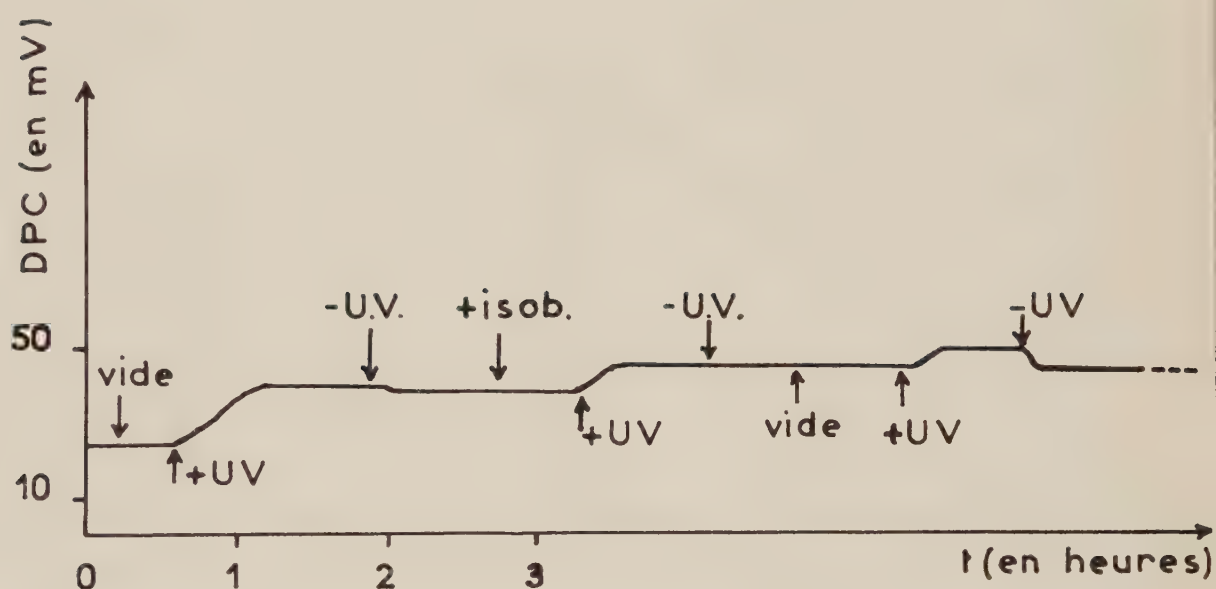


FIGURE 23 (séquence 2) - Variations de la valeur absolue de la DPC porte-échantillon, électrode de référence, en présence d'isobutane, sous rayonnement ultraviolet, en fonction du temps.



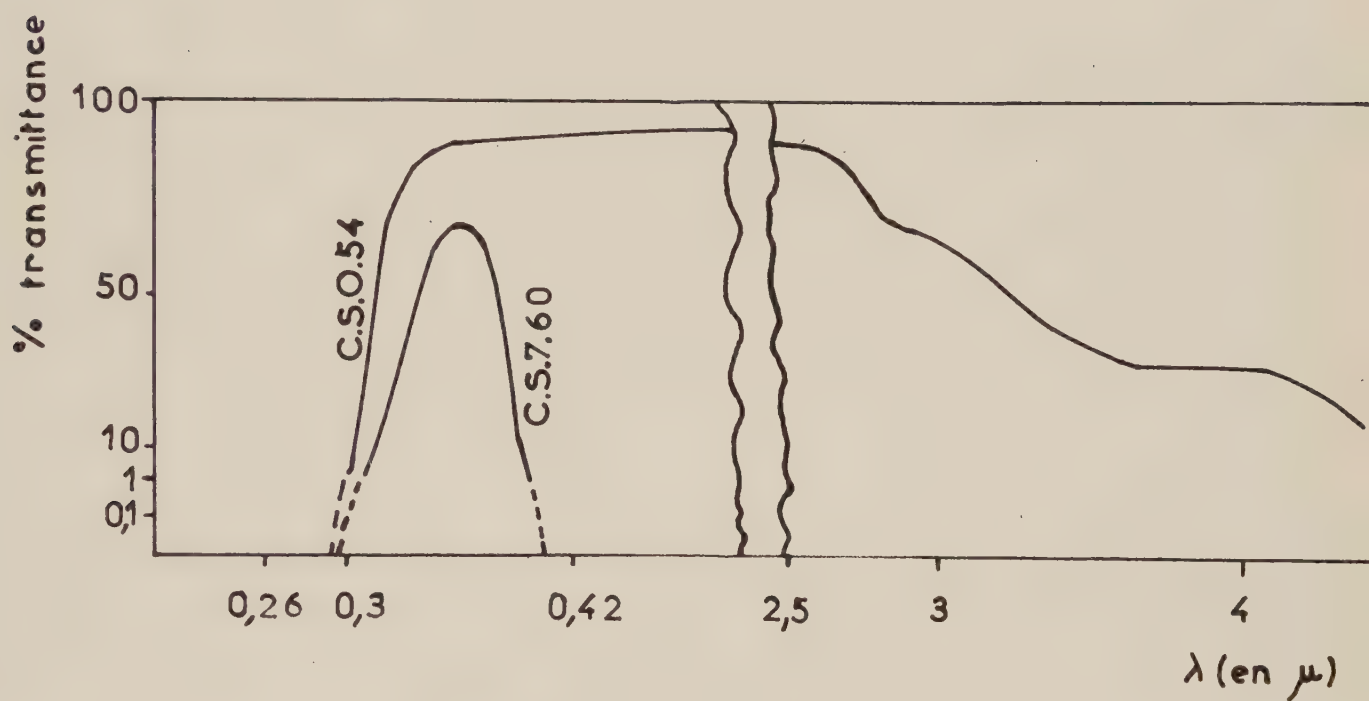


FIGURE 24 – Répartition spectrale des filtres optiques (fournie par le fabricant)



Après évacuation de l'oxygène, elle ne varie pas. Pour une nouvelle irradiation, la valeur de la DPC est de 43 mV, après 10 mn. Lorsque l'irradiation est supprimée, la DPC diminue et se stabilise au bout d'un quart d'heure à 40 mV. Puis l'oxygène est réintroduit, et les différentes étapes précédentes sont de nouveau effectuées, et donnent les mêmes variations.

Ainsi les variations de la DPC or-or restent toujours très faibles en présence d'oxygène, avec ou sans irradiation.

Dans la séquence 2 (fig. 23), après l'obtention du vide de 1.10^{-6} torr, la DPC résiduelle mesurée est de 25 mV. Puis les électrodes étant irradiées, la DPC atteint 40 mV au bout d'une demi-heure. L'arrêt de l'irradiation conduit à une valeur de 38 mV. Avec l'introduction de l'isobutane sous une pression de 2 torr, il n'y a aucune variation de la DPC. En irradiant de nouveau, la DPC atteint 45 mV en un quart d'heure. L'arrêt de l'irradiation ou l'évacuation de l'isobutane ne provoque aucune variation de celle-ci. Pour une nouvelle irradiation après évacuation de l'isobutane, une valeur de 50 mV de la DPC est observée. L'arrêt du rayonnement ultraviolet n'entraîne qu'une diminution de 5 mV de la DPC. Lorsque l'isobutane est de nouveau introduit, et que les différentes étapes précédentes sont répétées, les mêmes variations de la DPC sont observées.

Ainsi la DPC or-or ne subit que de faibles fluctuations, sous irradiation, en présence ou non d'isobutane.

Il n'a été constaté aucune différence dans la variation de la DPC résultant du remplacement du filtre C.S. 7.60 par le filtre C.S. 0.54, ce qui montre que le rayonnement visible et infrarouge, provenant de la lampe, n'influe pas sur la DPC or-or. Toutefois, il est nécessaire, par la suite, d'éliminer les radiations infrarouges qui vont provoquer un échauffement de l'échantillon. Pour cette raison, le filtre C.S. 0.54 a été utilisé simultanément avec un filtre C.S. 7.54, l'ensemble C.S. 0.54 + C.S. 7.54 ayant une courbe de transmission très proche de celle du filtre C.S. 7.60, mais dont la transmission est légèrement supérieure pour les mêmes longueurs d'onde.

Discussion des résultats

Il est admis ici que le travail d'extraction thermoélectronique de l'or de la grille doit varier dans le même sens que celui du porte-échantillon, en présence d'oxygène, avec ou sans irradiation. Toutefois, si les deux armatures du condensateur vibrant étaient symétriques (même surface et même géométrie), une variation égale du travail d'extraction de chacune des deux électrodes, ne donnerait aucune variation de la DPC or-or, et ne permettrait pas de conclure à la stabilité de l'électrode de référence. A l'inverse, dans notre dispositif expérimental, le condensateur a été choisi avec deux électrodes très dissymétriques,

par leur géométrie (grille pour l'une et surface plane pour l'autre) et par l'aire de leur surface. L'aire de la surface irradiée du porte-échantillon est, en première estimation, environ cinq fois plus grande que celle de la surface irradiée de l'électrode de référence, puisque cette dernière arrête le cinquième du rayonnement incident. Ainsi, lorsque les deux électrodes sont irradiées en même temps, les variations de la DPC qui résultent de leur dissymétrie, peuvent permettre de conclure, lorsqu'elles sont nulles ou faibles (de l'ordre de 10 mV par exemple), à une bonne stabilité, à la fois de l'or de l'électrode de référence et de l'or du porte-échantillon, donc en particulier à celle de l'électrode de référence. En effet, l'apparition d'une variation de DPC importante, sous irradiation (de l'ordre de 100 mV par exemple), implique nécessairement l'instabilité de l'une au moins des électrodes. A l'inverse, une faible variation de la DPC or-or, sous irradiation, exige une bonne stabilité des deux électrodes en or à la fois. Donc, d'après les expériences décrites ci-dessus (séquences 1 et 2), où il n'a été observé qu'une très faible variation de la DPC, il est légitime d'affirmer que, dans notre cas, l'électrode de référence est stable sous irradiation, conclusion confirmée par une autre particularité due à la position relative du condensateur vibrant par rapport au faisceau lumineux : lorsque l'ensemble des électrodes est irradié, seule la face "intérieure" du condensateur de Kelvin, constituée par le sommet du porte-échantillon, est atteinte par le rayonnement. L'autre face intérieure, formée par la surface de l'électrode de référence en regard avec le porte-échantillon, ne peut être éclairée. Autrement dit, l'électrode de référence est irradiée sur sa face extérieure (extérieur du condensateur vibrant) sans que sa face intérieure ne subisse de modification (le rayonnement ne traversant pas les fils en or de la grille). Or, la face intérieure de l'électrode vibrante, non atteinte par la lumière, est précisément celle qui sert de référence pour la DPC. Il apparaît ainsi une preuve supplémentaire de la stabilité de l'électrode de référence, sous irradiation, relativement aux mesures de la DP

Ainsi, les variations très faibles de la DPC or-or sous irradiation, observées dans nos expériences, sont probablement dues à une variation du travail d'extraction thermoélectronique du porte-échantillon, imputable à une désorption d'impuretés (comme l'oxygène). De même la légère variation du potentiel d'extraction (10 mV) dans l'oxygène, peut être attribuée à une faible adsorption de ce gaz sur le porte-échantillon. Remarquons enfin que les variations du travail d'extraction thermoélectronique de l'or du porte-échantillon n'interviennent pas en présence d'un échantillon d'anatase, étant donné que celui-ci absorbe le rayonnement. Le porte-échantillon étant recouvert par l'anatase, il est probable que les fluctuations de l'électrode de référence, provoquées par l'irradiation dans l'oxygène ou l'isobutane, sont au plus de quelques millivolts.

En conclusion, les figures 22 et 23 montrent que la valeur absolue de la DPC résiduelle du système or-or, égale respectivement à 50 et 25 mV sous vide, en l'absence de rayonnement, varie au maximum de 15 mV en présence d'oxygène, et ne change pas en présence d'isobutane. Sous irradiation, une variation maximale de 10 mV environ, aussi bien en présence d'oxygène que d'isobutane, est observée. Il vient d'être montré que les fluctuations de l'électrode de référence sous irradiation doivent être encore inférieures à ces variations. La méthode de mesure donnant une précision de l'ordre du millivolt, et les variations de la DPC du système Au - TiO_2 soumis à l'action d'un rayonnement ultraviolet, ou au cours de l'adsorption d'oxygène, étant de l'ordre de quelques centaines de millivolts, il est possible d'admettre que l'électrode de référence possède une bonne stabilité dans nos conditions expérimentales, et que l'erreur relative dans les mesures effectuées, est inférieure à 5 %.

II. MATIERES PREMIERES

1 - Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane a été obtenu dans un réacteur à flamme, en faisant réagir TiCl_4 avec la vapeur d'eau, dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique (54). Il est constitué principalement d'anatase (87 % d'anatase et 13 % de rutil). Ses caractéristiques sont les suivantes :

- il est non poreux.
- il se présente sous forme de particules sphériques, de diamètre moyen $200 \text{ \AA}$.
- sa surface spécifique (B.E.T.) est de $67 \text{ m}^2/\text{g}$.
- ayant été préparé à haute température, cet oxyde contient relativement peu d'impuretés adsorbées en surface, en comparaison des dioxydes de titane préparés par voie aqueuse. De plus, il a subi un traitement de standardisation de 72 heures à 380°C dans l'oxygène. Au laboratoire, seules quelques traces d'ions Cl^- et d'impuretés minérales inférieures au ppm ont été mises en évidence par radioactivation, ainsi que des traces de molécules d'eau et de radicaux OH par spectroscopie infrarouge.

2 - Réactifs

Les gaz utilisés sont fournis par la société "L'Air Liquide". La pureté des gaz employés est la suivante :

O_2	: (N 48)	:	99,998 %
N_2	: (U)	{	$\text{H}_2\text{O} \leq 5 \text{ ppm}$
		{	$\text{O}_2 \leq 5 \text{ ppm}$
$i \text{ C}_4\text{H}_{10}$	(N35)	:	99,95 %

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 - Préparation des échantillons

Tous les échantillons utilisés proviennent du même lot. Avant une expérience, chaque échantillon est pesé (40 mg). La poudre est étalée dans le creux du porte-échantillon, puis légèrement comprimée avec une spatule. L'épaisseur de la poudre (1 mm) est inférieure à la profondeur de la cavité du porte-échantillon, pour éliminer les effets de bord. Une fois l'échantillon placé, un vide de 1.10^{-5} torr est obtenu et l'échantillon est évacué en portant le support au moyen d'un cordon chauffant enroulé autour de lui, à 160° C environ pendant 15 heures. Ce traitement permet d'éliminer une grande partie des impuretés qui ont été adsorbées antérieurement, telles que l'eau. Après le chauffage, un vide de 1.10^{-6} torr est réalisé. La DPC est alors enregistrée en continu, et lorsqu'elle est stabilisée (au bout de plusieurs heures), l'échantillon est soumis aux différents traitements envisagés.

Remarquons qu'il n'est pas possible de mesurer correctement la DPC dès la mise de l'échantillon sous vide et dès son chauffage, car d'une part la réponse des appareils de mesure est très perturbée par les signaux parasites engendrés par le cordon chauffant, et d'autre part, la DPC mesurée, même de façon imprécise, est difficilement interprétable. En effet, l'état de surface de l'échantillon n'étant pas bien défini avant l'évacuation complète, un état standard, dans ces conditions, est très difficile à obtenir.

2 - Choix de la méthode d'introduction des gaz sélectionnés dans la cellule de mesure

Au cours des essais préliminaires, deux protocoles opératoires ont été utilisés, appelés l'un "méthode dynamique", et l'autre "méthode statique". Ces deux protocoles sont brièvement décrits, et leurs avantages et inconvénients respectifs sont discutés.

A. Méthode dynamique

A l'aide d'une part de la vanne à fuite réglable, laissant passer un faible courant de gaz sélectionné, à débit constant, et d'autre part de la troisième pompe à sorption, un équilibre dynamique, entre les gaz entrant dans la cellule et ceux qui en sortent, est réalisé dans l'enceinte réactionnelle où la pression est, de cette façon, maintenue constante.

Ce système dynamique -utilisable pour toute pression- est particulièrement intéressant pour une étude aux faibles pressions (dans le domaine 10^{-4} à

10^{-1} torr). En effet, si le flux de gaz balayant l'appareil est suffisamment important, la pression à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle est maintenue constante, quel que soit le nombre de molécules provenant de la phase gazeuse dynamique qui s'adsorbent sur le solide. Ainsi, il est possible d'effectuer dans un temps minimum des mesures à pression constante dans le domaine 10^{-4} à 10^{-2} torr, ce qui ne serait pas nécessairement le cas en statique (c'est-à-dire la cellule isolée, après introduction d'une quantité de gaz déterminée dans la cellule), à ces mêmes pressions.

Un avantage supplémentaire d'opérer à faible pression est de ne perturber que lentement l'état de surface de TiO_2 , ce qui a pour effet de maintenir presque constamment l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase gazeuse.

Cependant la méthode dynamique a été abandonnée pour deux raisons :

- le contrôle de la pression, jusqu'à l'établissement de l'équilibre dynamique, nécessite l'utilisation de la jauge à ionisation, dont les filaments portés à haute température, polluent l'atmosphère de l'enceinte réactionnelle, ce qui a pour effet de modifier le travail d'extraction thermoélectronique de l'échantillon de TiO_2 . Il a été observé que ce phénomène de pollution est pratiquement négligeable si la jauge à ionisation, alimentée sous très faible courant, n'est allumée que pendant quelques dizaines de secondes. Pour un temps supérieur à 3 mn, l'adsorption d'impuretés, dues au filament, est irréversible. Il a été trouvé que si la vitesse de pompage est grande, et par suite la vitesse de balayage importante, les impuretés dégazées sont entraînées vers la pompe à sorption avant d'être adsorbées, et dans ce cas la durée de fonctionnement de la jauge peut être augmentée jusqu'à 1 à 2 minutes.

La méthode dynamique semble donc encore acceptable avec l'oxygène, à condition de choisir une durée de fonctionnement de la jauge relativement faible (par exemple 10 à 15 s, temps minimal nécessaire pour contrôler la constance de la pression). Par contre, cette méthode n'est plus utilisable avec des hydrocarbures (comme l'isobutane), car ceux-ci se craquent sur le filament chaud, en donnant en particulier de l'hydrogène qui n'est pas condensable à -195° C.

- de plus, il a été constaté, au cours de l'adsorption d'oxygène sur le dioxyde de titane dans l'obscurité, que la variation de la DPC, jusqu'à sa stabilisation, est indépendante de la pression d'oxygène régnant dans la cellule. Seule la vitesse de variation de la DPC augmente lorsque la pression augmente. Or, pour $P_{O_2} \geq 1$ torr (pression pour laquelle la vitesse de variation de $\emptyset$ est maximale), le temps mis pour atteindre la valeur stationnaire de $\emptyset$ (en fin d'adsorption) est déjà long (quelques heures). Alors, pour des pressions d'oxygène faibles (10^{-5} à 10^{-4} torr), l'expérience devrait durer un temps considérable [une dizaine de jours, et plus] ⁽⁵⁵⁾, avant que la valeur de $\emptyset$ ne se stabilise. Dans

ce cas, les variations de $\emptyset$ étant extrêmement lentes, les fluctuations de l'appareillage électronique peuvent être, par moments, du même ordre de grandeur que les variations, et introduire ainsi une grande imprécision dans les mesures.

En conséquence, nous avons jugé préférable d'utiliser une autre méthode dite "statique".

B. Méthode statique

Le vide étant obtenu (1.10^{-6} torr) après dégazage de l'échantillon, une quantité de gaz est introduite rapidement dans la cellule, sous une pression de 2 torr, par l'intermédiaire de la vanne à fuite réglable qui, une fois cette opération accomplie, est immédiatement refermée. La cellule est alors entièrement isolée (voir figure 17, p 38). L'adsorption de gaz qui a lieu sur l'échantillon ne modifie sensiblement pas la pression qui peut être considérée comme constante. En effet, la quantité de gaz adsorbé est très faible par rapport à la quantité totale introduite dans la cellule.

Cependant cette méthode ne permet pas de suivre, en général, la cinétique de la variation de la DPC dès l'instant initial. L'introduction rapide des gaz sur l'échantillon, entraîne une variation brusque de la DPC, qui ne peut être enregistrée "instantanément", à cause du caractère "impulsionnel" du signal détecté. Le dispositif électronique de mesure possède en effet un "temps de réponse" non négligeable. Ce temps de réponse est défini et évalué de la façon suivante, pour une expérience donnée.

L'état stationnaire étant atteint (φ constant), une "impulsion" de tension (100 mV par exemple) est produite dans le circuit de mesure, à l'aide du générateur de tension Tacussel. L'enregistreur, qui est en fonctionnement, trace une courbe traduisant la réponse de l'ensemble électronique, réponse visualisée sur l'écran de l'oscilloscope (tension sinusoïdale redressée). L'amplitude de la tension redressée diminue rapidement (en quelques secondes). Lorsqu'elle devient négligeable devant le bruit de fond, (d'après le contrôle à l'oscilloscope), l'équilibre est supposé de nouveau atteint. Il suffit alors de repérer le point correspondant sur l'enregistreur, pour connaître le temps de réponse. Pour une valeur maximale de 100 mV, trouvée dans quelques-unes de nos expériences, le temps de réponse, tel qu'il est défini ici, est de 10 secondes.

Remarquons de plus que le temps de réponse varie en fonction de la valeur de l'impulsion introduite dans le circuit électronique.

Les données cinétiques obtenues ne sont donc utilisables que pour t supérieur à 10 secondes, dans le cas d'une variation brusque de DPC à l'instant initial où l'état de l'échantillon est fortement perturbé par l'action d'un phénomène physique extérieur (introduction de gaz, irradiation). Pour t supérieur à

10 secondes, le temps de réponse est suffisamment rapide pour permettre de suivre l'évolution de l'échantillon dans le temps.

Ainsi, bien qu'il ne soit pas possible de connaître ϕ à l'instant initial, la méthode statique a été retenue, car elle permet (pour $t > 10$ sec.) d'avoir une bonne précision des mesures.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION

I. RAPPELS SUR LE DIOXYDE DE TITANE

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines : l'anatase, la brookite et le rutile. Par élévation de température, l'anatase se transforme en brookite, puis en rutile ⁽⁵⁶⁾. Le domaine d'existence de la brookite étant très restreint, comparativement à ceux des deux autres variétés, seules ces dernières présentent de l'intérêt du point de vue industriel et ont donc été étudiées intensivement.

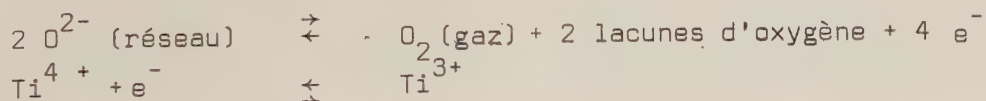
De nombreux auteurs considèrent le dioxyde de titane comme un composé essentiellement ionique. En fait, la mesure aux rayons X des distances Ti - O, Ti - Ti, et O - O montre une contribution covalente de 50 % ⁽⁵⁷⁾.

Le rutile peut être rendu non stoechiométrique par départ d'oxygène de surface à la suite d'un traitement thermique, à partir de 300° C sous vide. Il devient alors semiconducteur n ^(58, 59). Il a été également montré que l'anatase finement divisée devient, à une température plus élevée (500° C), sous vide poussé, déficitaire à la fois en oxygène et en titane ⁽⁶⁰⁾. Les lacunes d'oxygène étant plus nombreuses que les lacunes de titane, l'oxyde est semiconducteur n. Cependant une réoxydation ultérieure fait diminuer le nombre des lacunes d'oxygène, sans modifier celui des lacunes de titane. L'oxyde devient alors semiconducteur p.

La nature des défauts créés par différents traitements réducteurs (en particulier traitement thermique sous vide poussé) a été identifiée à l'aide de techniques diverses, telles que la R.P.E., des méthodes d'études diélectriques, etc... Ainsi il a été montré ⁽⁶¹⁾ l'existence de défauts paramagnétiques tels que les ions Ti^{3+} interstitiels ou réticulaires.

Récemment, une nouvelle méthode de réduction du dioxyde de titane a été étudiée ⁽⁶⁰⁾. Le solide pulvérulent (anatase) peut être photoréduit, par l'action simultanée d'un rayonnement ultraviolet, et d'un vide dynamique poussé. Il perd de l'oxygène et devient semiconducteur n. Une réadsorption d'oxygène fait disparaître cette propriété.

Les réactions globales, rendant compte de la formation des lacunes d'oxygène et des ions Ti^{3+} s'écrivent :



En fait, des "associations" de défauts peuvent avoir lieu (liaisons entre les Ti^{3+} et les lacunes d'oxygène), et conduisent à un plus grand nombre d'espèces. Pour les énumérer, la notation de BRECKENRIDGE et HOSLER ⁽⁵⁸⁾, reprise par PERNY et LORANG ⁽⁶²⁾, a été utilisée : (l'indice à la fin de la parenthèse indique la charge totale de l'ensemble)

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
O_V^{++}	lacune d'oxygène
$(e/O_V^{++})^+$	centre hélium ionisé (1 électron piégé dans une lacune d'oxygène)
$(e/e/O_V^{++})^0$	centre "hélium neutre" (2 électrons piégés dans une lacune d'oxygène)
$(e/e/O_V^{++})^*$	centre "hélium neutre" activé
$(O_V^{++}, 2 Ti^{3+})^0$	centre neutre (2 ions Ti^{3+} au voisinage d'une lacune d'oxygène)
$(O_V^{++}, Ti^{3+})^+$	centre ionisé (1 ion Ti^{3+} au voisinage d'une lacune d'oxygène)
$(e/O_V^{++}, Ti^{3+})^0$	1 électron piégé dans une lacune d'oxygène au voisinage d'un ion Ti^{3+} .

Les défauts de structure jouent le rôle d'impuretés dans le réseau. Ils peuvent être classés en trois catégories.

a - Les impuretés à caractère donneur :

- Ti^{3+} en position réticulaire ou interstitielle

Leur énergie d'ionisation, probablement faible fait qu'à des températures modérées, ils subissent la réaction :



c'est-à-dire fournissent des électrons de conduction.

- les centres "hélium neutre" (activés ou non)

- les centres constitués d'une lacune d'oxygène entourée de deux ions Ti^{3+} : $(O_V^{++}, 2 Ti^{3+})^0$.

b - Les impuretés à caractère accepteur :

Ce sont les lacunes d'oxygène O_V^{++} .

c - Les impuretés à caractère donneur ou accepteur : c'est-à-dire pouvant libérer ou piéger un électron. Ce sont les centres une fois ionisés : $(e/O_V^{++})^+$ et $(O_V^{++}, Ti^{3+})^+$.

Tous ces défauts sont représentés, dans le diagramme de bandes du dioxyde de titane, par des niveaux locaux situés dans la bande interdite, dont la largeur est de l'ordre de 3eV. Ainsi CRONEMEYER ⁽⁶³⁾, en étudiant le rutile réduit, a trouvé deux bandes d'absorption, l'une à 0,75 eV, attribuée à la réaction :



l'autre à 1,18 eV, et attribuée à la réaction :



A partir de ces considérations, il nous a semblé judicieux, pour une étude détaillée des différents phénomènes intervenant dans la photoadsorption ou photodésorption de l'oxygène sur le dioxyde de titane, telle qu'elle est envisagée dans notre travail, d'opérer avec une lampe associée à des filtres optiques, ne laissant passer que les radiations possédant une énergie voisine de celle correspondant à la largeur de la bande interdite ($E_G = h\nu_0$). Ainsi les fréquences ν (telles que $h\nu < h\nu_0$) étant éliminées, l'irradiation n'aura pas d'influence directe sur les niveaux d'impuretés situés dans la bande interdite, la section efficace de capture de tels niveaux pour les photons d'énergie $h\nu_0$ étant très petite devant celle des électrons du haut de la bande de valence. Rappelons que les fréquences ν (telles que $h\nu > h\nu_0$) sont également écartées, puisqu'elles atteignent le seuil photoélectrique de l'or, et perturbent les phénomènes propres à l'oxyde. Il a été en effet vérifié expérimentalement ⁽⁶⁰⁾, que diverses longueurs d'onde peuvent intervenir lors de la désorption de l'oxygène, et qu'un spectre non filtré est moins "efficace" pour cette désorption, qu'un spectre filtré (à 3 000 Å).

II. DEFINITION ET OBTENTION D'UN ETAT "STANDARD"

1 - Notations et conventions adoptées

Au cours des expériences, la DPC mesurée est la différence entre les potentiels thermoélectroniques $\emptyset$ de TiO_2 et de l'or, soit :

$$\emptyset_{TiO_2} - \emptyset_{Au},$$

et non la différence de leurs travaux d'extraction thermoélectronique,

$$|e| \cdot (\emptyset_{TiO_2} - \emptyset_{Au}).$$

Le potentiel thermoélectronique étant toujours négatif, il suffit

seulement de considérer sa valeur absolue. La valeur absolue de la DPC mesurée est égale à :

$$|| |\varnothing_{\text{TiO}_2}| - |\varnothing_{\text{Au}}| ||$$

Par suite, nous représenterons sur les figures ultérieures 25 et 26, montrant l'existence d'un état standard (l'or étant pris comme état de référence), $|\varnothing_{\text{TiO}_2}| - |\varnothing_{\text{Au}}|$ par $\varnothing$, pour simplifier l'écriture, puisque $|\varnothing_{\text{Au}}|$ est constant, et que seul le potentiel thermoélectronique de TiO_2 est considéré. Ainsi

$$\begin{array}{ll} \varnothing = 0 & \text{si } |\varnothing_{\text{TiO}_2}| = |\varnothing_{\text{Au}}| \\ \varnothing > 0 & \text{si } |\varnothing_{\text{TiO}_2}| > |\varnothing_{\text{Au}}| \\ \varnothing < 0 & \text{si } |\varnothing_{\text{TiO}_2}| < |\varnothing_{\text{Au}}| \end{array}$$

Remarquons que $|\varnothing_{\text{Au}}|$ étant constant, peut être, après la démonstration de l'existence d'un état standard, pris égal à zéro, puisque seules interviennent les variations de $|\varnothing_{\text{TiO}_2}|$ dans la suite. Donc, à partir de la figure 27, $\varnothing$ représentera la valeur absolue du potentiel thermoélectronique de TiO_2 , soit $|\varnothing_{\text{TiO}_2}|$, et sera appelé simplement potentiel thermoélectronique de TiO_2 . Enfin $\Delta \varnothing$ représentera la valeur absolue des variations de $\varnothing$, et chaque fois le sens de cette variation (augmentation ou diminution du potentiel thermoélectronique) sera précisé.

2 - Etat "standard" et reproductibilité

L'échantillon de dioxyde de titane ayant été mis sous vide, et dégazé à 160° C comme cela a été décrit dans le paragraphe III.1 (Chapitre III), la DPC est enregistrée, et atteint une valeur stable au bout de quelques heures, à température ambiante.

L'oxyde présente un aspect très légèrement gris, alors qu'initialement il était blanc, et garde cette couleur pendant toute la durée de l'expérience (quel que soit le traitement ultérieur : adsorption de O_2 , irradiation, etc...). Il a été observé que ce phénomène de coloration n'a lieu qu'à la surface de l'échantillon, comme il est facile de le vérifier après l'expérience, la pellicule de surface légèrement grise une fois éliminée, laissant apparaître la poudre blanche. La modification ainsi produite, dans l'aspect externe de l'échantillon peut avoir des origines diverses :

- soit le craquage ou l'oxydation partielle d'impuretés organiques, à l'état de traces (bien que très improbable à 160° C). Celles-ci ne peuvent provenir que de l'atmosphère résiduelle de la cellule, et non être préalablement adsorbées avant la mise de l'échantillon dans l'appareil, puisque seule la couche superficielle

est atteinte. Or l'atmosphère résiduelle est exempte d'impuretés organiques, puisque le système d'obtention du vide ne contient ni rodage, ni vanne graissée susceptible d'en fournir. Donc ces deux hypothèses du craquage ou de l'oxydation d'impuretés sont à rejeter.

- soit une désorption et une réduction thermique très partielle de l'échantillon, ce qui est l'hypothèse la plus vraisemblable. Il a été en effet montré que TiO_2 peut être réduit thermiquement sous vide à 250°C , pendant 15 heures ^(14, 64), et que ce traitement entraîne une modification irréversible de la surface, puisque lors d'une adsorption ultérieure d'oxygène à température ambiante, les échantillons gardent leur coloration grise. Dans le présent travail, la température de chauffage n'étant que de 160°C , la réduction est très faible.

Remarquons que la désorption d'oxygène n'est pratiquement possible que pour les particules d'anatase se trouvant près de la surface "géométrique" de l'échantillon, en contact avec le vide. En effet, pour les particules d'anatase à l'intérieur du comprimé pulvérulent, une partie de leur oxygène adsorbé peut être désorbée par chauffage. Cependant cet oxygène, une fois désorbé, est plus difficile à pomper, puisqu'il doit d'abord atteindre la surface de l'échantillon en contact avec le vide avant d'être évacué. En conséquence, il a une certaine probabilité de se réadsorber sur d'autres particules d'anatase, au cours de son trajet pour atteindre cette surface. Par suite, l'intérieur de l'échantillon ne subit qu'un faible dégazage, et est peu modifié. Autrement dit, le comprimé d'anatase se compose de deux parties distinctes : une région "intérieure" insensible aux traitements de surface (adsorption, irradiation) et une région superficielle, indépendante de la précédente, et qui seule interviendra pour rendre compte des phénomènes observés, au cours des mesures de variations de $\emptyset$.

D'après ces considérations, nous avons essayé de définir un état "standard" caractérisé par la même valeur de $\emptyset$, pour tous les échantillons. A l'aide des deux expériences suivantes, il est montré que cet état de référence est obtenu après irradiation sous vide, au bout d'une demi-heure environ.

a - L'échantillon dégazé est toujours sous vide.

La DPC enregistrée est stabilisée (courbe OA, fig. 25) à la valeur $\emptyset_1$. L'échantillon est alors irradié (spectre filtré, dont les caractéristiques ont été données précédemment). $\emptyset$ diminue rapidement et atteint, à l'équilibre (en une demi-heure environ) la valeur $\emptyset_2$ (courbe AB). Une telle variation est attribuée à une désorption d'espèces adsorbées. La lumière ultraviolette étant alors supprimée, $\emptyset$ reste égal à $\emptyset_2$ pendant plusieurs heures (partie BC). Puis l'oxygène est introduit, sous une pression de 2 torr dans la cellule réactionnelle. $\emptyset$ augmente et atteint, au bout d'une heure environ, la valeur $\emptyset_3$ (courbe CD), valeur assez

proche de celle qui serait atteinte au bout de deux heures, à l'équilibre (pour une valeur stationnaire de $\emptyset$), et qui serait supérieure à $\emptyset_3$ de 10 à 15 mV, comme cela a été vérifié dans plusieurs expériences. Ensuite le vide est de nouveau réalisé (1.10^{-6} torr), d'où une nouvelle valeur $\emptyset_4$, au bout d'une heure, entraînée par une légère désorption (courbe DE). L'irradiation ultraviolette est alors remise : $\emptyset$ diminue en 30 mn jusqu'à $\emptyset_2$, valeur qui reste constante (partie EF). Un arrêt de la lumière n'entraîne aucun changement pendant des heures (partie FG). Puis le cycle CDEFG est recommencé (c'est-à-dire adsorption de O_2 -vide-U.V.-arrêt des U.V.), et les mêmes valeurs de $\emptyset_i$ ($i = 2, 3, 4$) sont obtenues.

Les résultats concernant plusieurs échantillons sont consignés dans tableau I :

numéro des échantillons	$\emptyset_1$ (mV)	$\emptyset_2$ (mV)	$\emptyset_{32} = \emptyset_3 - \emptyset_2$
1	-500 ± 5	-680 ± 5	400 ± 10
2	-500 ± 5	-710 ± 5	400 ± 10
3	-480 ± 5	-680 ± 5	390 ± 10
4	-440 ± 5	-700 ± 5	420 ± 10
5	-500 ± 5	-700 ± 5	420 ± 10
6	-520 ± 5	-740 ± 5	400 ± 10
7	-400 ± 5	-700 ± 5	400 ± 10
valeur moyenne	-480 ± 35	-710 ± 22	403 ± 17
erreur relative moyenne	7 %	3 %	4 %

Tableau I

Il apparaît très nettement, à partir du tableau I, que les phénomènes sont reproductibles d'un échantillon à un autre. L'erreur sur $\emptyset$, la plus grande, correspond à $\emptyset_1$. En effet, l'état de surface n'est pas encore parfaitement défini, à cause de l'oxygène et des impuretés éventuelles qui n'ont pu être éliminées par l'activation simultanée du chauffage à 160° C de l'échantillon, et du vide. Une légère variation de la concentration des espèces encore adsorbées (due par exemple, à un dégazage de 14 heures au lieu de 15 heures), se traduit nécessairement par une variation correspondante de $\emptyset_1$.

En irradiant l'échantillon sous vide, il se produit vraisemblablement une désorption de la majeure partie des espèces adsorbées puisque, quel que soit l'échantillon considéré, le potentiel thermoélectronique prend sensiblement la même valeur à l'équilibre. Ce phénomène de "nettoyage" de la surface par irradiation

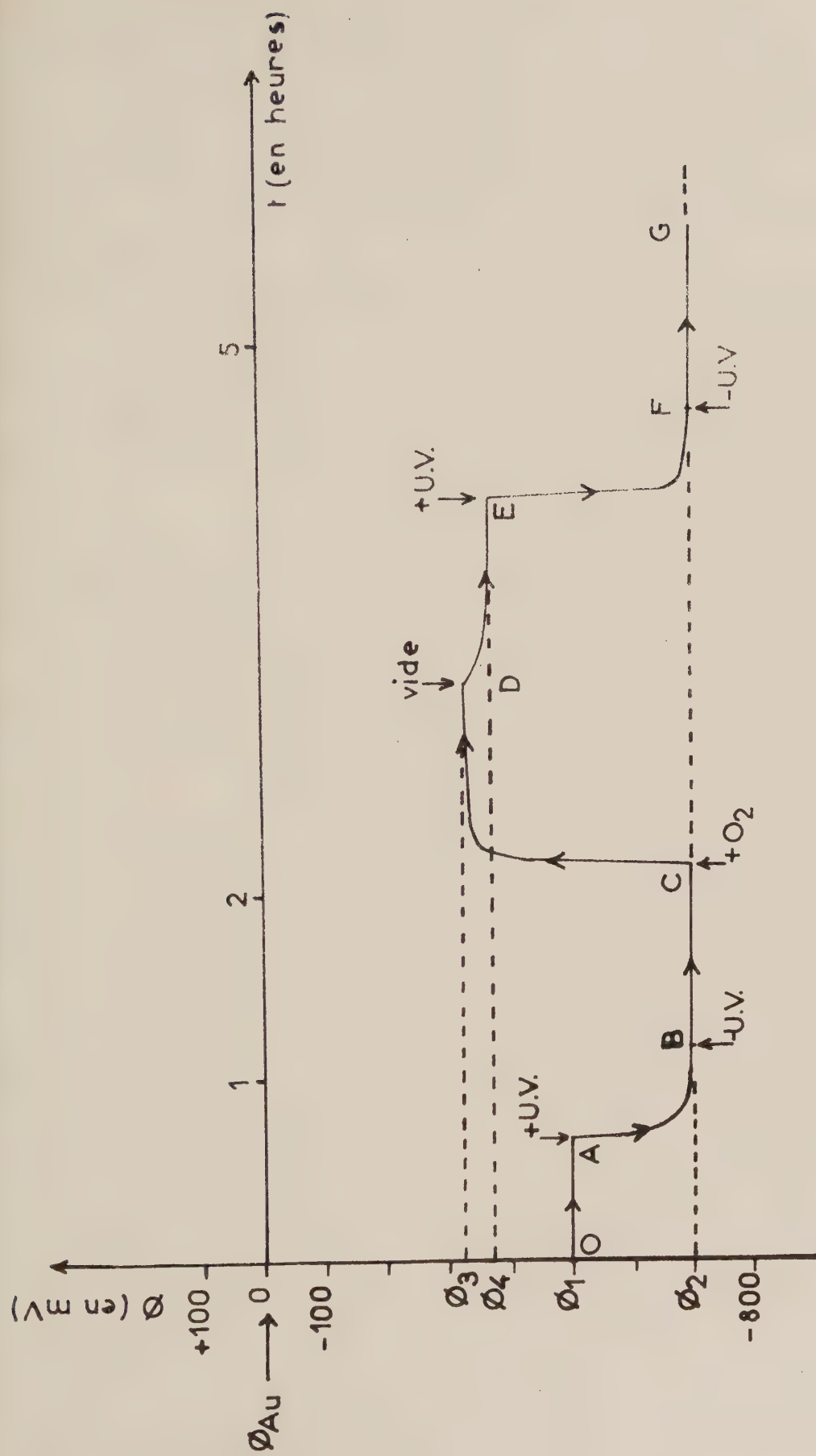


FIGURE 25 – Variation du potentiel d'extraction thermoélectronique du dioxyde de titane sous vide, sous rayonnement ultraviolet, et dans l'oxygène, en fonction du temps.

tion ultraviolette est d'ailleurs l'une des techniques utilisées dans certains laboratoires pour obtenir une surface métallique propre sous vide poussé.

De plus, après l'arrêt de l'irradiation, il ne se produit aucune modification de $\emptyset$ (absence de temps de relaxation), ce qui traduit un état électronique stable du dioxyde de titane.

Il est donc possible de prendre l'état où se trouve l'échantillon, lorsque $\emptyset = \emptyset_2$, pour état "standard".

Notons que pour utiliser cet état comme état de référence, l'échantillon ne doit pas être chauffé par la suite, dans une étape quelconque de l'expérience. Les impuretés qui restent adsorbées en-dessous de la couche superficielle standardisée, parce que non soumises à l'action du rayonnement ultraviolet, peuvent migrer vers la surface et détruire l'état "standard" lors du chauffage.

b - Une seconde série d'expériences a été réalisée (sur les échantillons 1 et 2), pour confirmer les conclusions précédentes. Au lieu de la séquence schématisée sur la figure 25 (dont les opérations successives sont : mise sous vide, irradiation sous vide, arrêt de l'irradiation, adsorption de O_2 , vide, irradiation, arrêt de l'irradiation...), la séquence suivante : - mise sous vide, adsorption de O_2 , vide, adsorption de O_2 , vide, irradiation ultraviolette, arrêt de l'irradiation - est effectuée et se trouve schématisée sur la figure 26.

Après la mise sous vide de l'échantillon, et la stabilisation du potentiel thermoélectronique (partie OA'), de l'oxygène, sous une pression de 2 torr, est introduit dans la cellule, entraînant une augmentation de $\emptyset$, qui se stabilise au bout d'une demi-heure à la valeur $\emptyset_3$, égale à celle symbolisée aussi sur la figure 25. Cette variation est attribuée à une adsorption d'oxygène. Puis en évacuant la cellule ($P = 1.10^{-6}$ torr), il se produit une désorption, d'où une nouvelle valeur de $\emptyset$ égale à $\emptyset_4$, et l'équilibre est toujours atteint en une heure (partie IJ, fig. 26). Une seconde adsorption d'oxygène (courbe JI'), suivie d'une seconde désorption, sous un vide de 1.10^{-6} torr (courbe I'J') est effectuée. Remarquons que les courbes IJ et I'J' sont identiques et que la séquence symbolisée par le trajet IJI'J' peut ainsi être répétée plusieurs fois consécutives. Enfin en J' l'échantillon est irradié pendant 30 minutes, entraînant une désorption (courbe J'K). Le potentiel thermoélectronique à l'équilibre est alors $\emptyset_2$, valeur aussi égale à celle symbolisée sur la figure 25. En K, l'irradiation est supprimée : $\emptyset$ ne varie pas. L'échantillon est donc ramené à l'état $\emptyset_2$ correspondant au point B de la figure 25 (ce qui est indiqué sur la figure 26 par "K $\equiv$ B").

Ceci est confirmé, de plus, par le fait, qu'à partir du point K (arrêt de l'irradiation), il est possible de reproduire la séquence symbolisée par le cycle BCDEF (fig. 25), sur ce même échantillon.

Après avoir ainsi à la fois défini l'état standard et montré qu'il est possible de l'obtenir dans les conditions expérimentales décrites, les variations de $\emptyset$ sont étudiées de manière détaillée afin d'en donner une interprétation quantitative. Successivement, un échantillon non "standardisé" et un échantillon "standardisé" sont comparés afin de déterminer si le traitement préalable a une influence sur la valeur de $\emptyset$.

III. ADSORPTION ET DESORPTION D'OXYGENE SUR UN ECHANTILLON NON "STANDARDISE"

1 - Adsorption

L'échantillon ayant été dégazé à 160° C, puis refroidi à température ambiante, la DPC est enregistrée. Lorsqu'elle est stabilisée (droite OA', fig. 26) une pression de 2 torr d'oxygène est réalisée dans la cellule. $\emptyset$ augmente de 200 mV environ, puis reste constant (courbe A'I, fig. 26).

Sur la figure 27, les variations de $\emptyset$ en fonction du temps ont été représentées, depuis l'état correspondant au point A', pris comme origine, pour deux échantillons I et II. Les courbes (I_a) et (II) sont très voisines, et confirment la bonne reproductibilité du phénomène.

Sur la figure 28, les variations de $\emptyset$ en fonction de $\log(t)$ ont été tracées, afin de vérifier si l'adsorption suit la loi de Zeldovich-Elovich (65, 66), trouvée par de nombreux auteurs (14, 67, 68), soit :

$$\Delta\emptyset = 2,3 \frac{kT}{|e|} \left[\log(t + t_0) - \log t_0 \right] \quad (IV.1)$$

k est la constante de Boltzmann, $|e|$ la valeur absolue de la charge de l'électron, t_0 est une constante dépendant de l'état initial de l'échantillon, et de la pression d'oxygène. C'est un paramètre ajusté par approximations successives de façon que la transformée linéaire de $\emptyset$ se rapproche le plus de la droite $\Delta\emptyset = f[\log(t + t_0)]$, définie par l'équation (IV.1). La valeur de t_0 a été trouvée voisine de zéro, puisque seuls les points correspondants à $t > 30$ sec., ont été considérés.

Les droites voisines I_a et II (fig. 28) passent bien par l'origine, ainsi que le montre l'équation (IV.1). D'après cette équation, la pente théorique ($2,3 \frac{kT}{|e|}$) correspond pour $T = 300^\circ$ K (température ambiante), à 59 mV. Les pentes mesurées expérimentalement correspondent à 80 mV, soit 1,3 fois la valeur théorique. Il est possible d'en conclure que la loi de Zeldovich-Elovich, bien qu'applicable ici pour traduire un effet de barrière de surface dû aux molécules qui s'adsorbent, c'est-à-dire un phénomène d'adsorption activée, n'est pas rigoureusement suivie, vraisemblablement par suite des impuretés non totalement désorbées à 160° C, par exemple de l'eau.

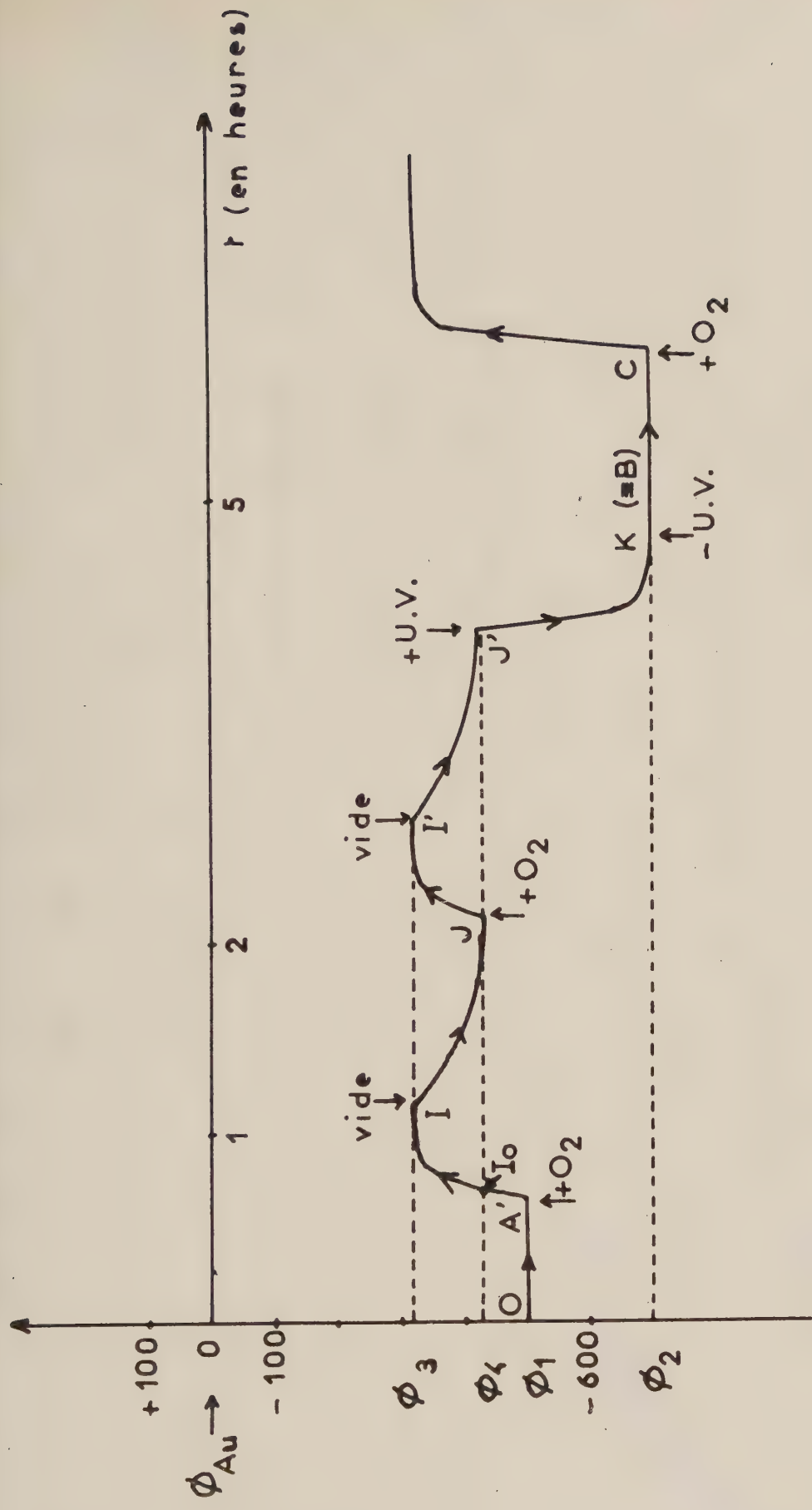


FIGURE 26 – Variation du potentiel d'extraction thermoélectronique du dioxyde de titane dans l'oxygène, sous vide, et sous rayonnement ultraviolet, en fonction du temps.

FIGURE 27 - Cinétique de l'adsorption d'oxygène sur le dioxyde de titane (échantillon non standardisé)
 Variation du potentiel thermoélectronique en fonction du temps.

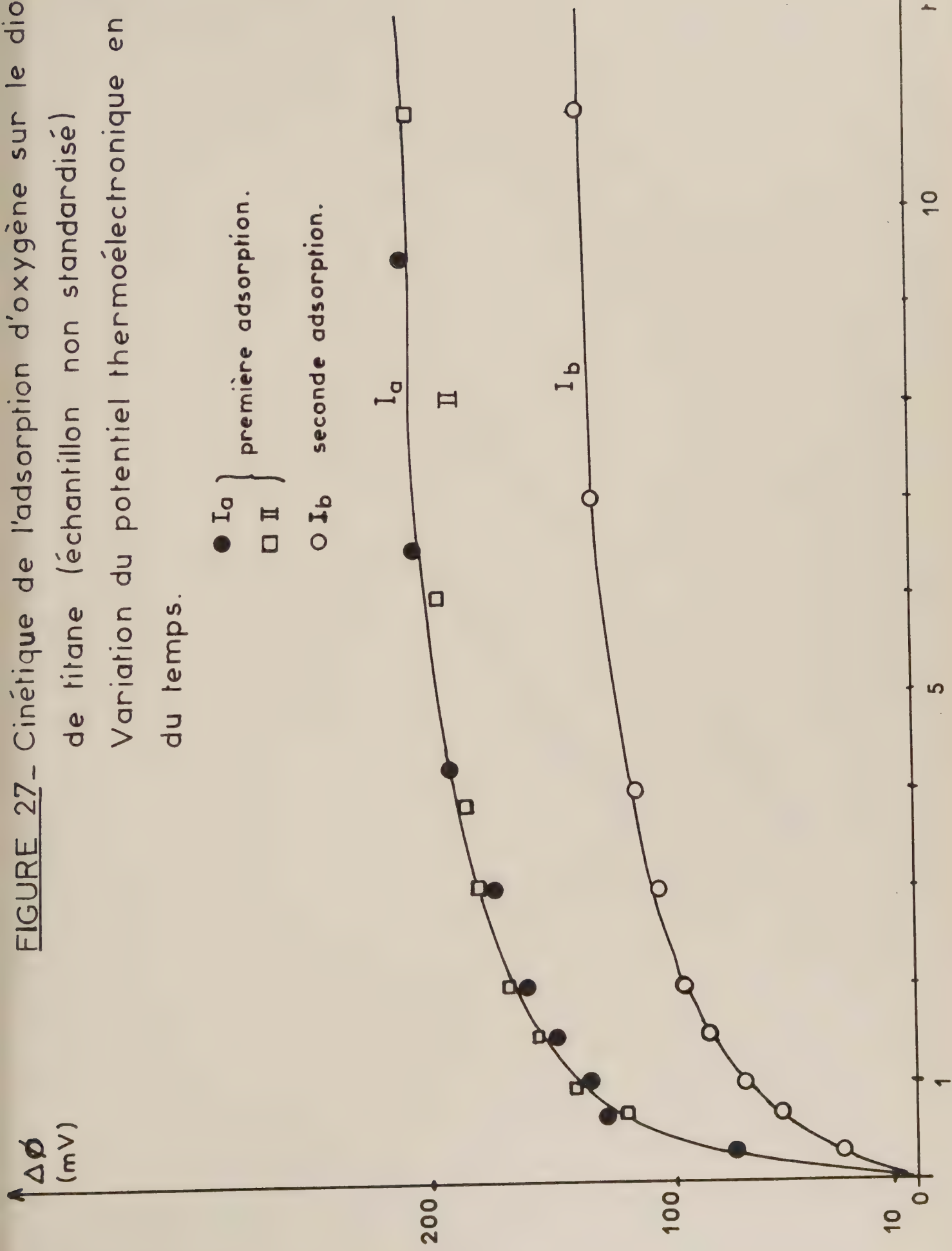
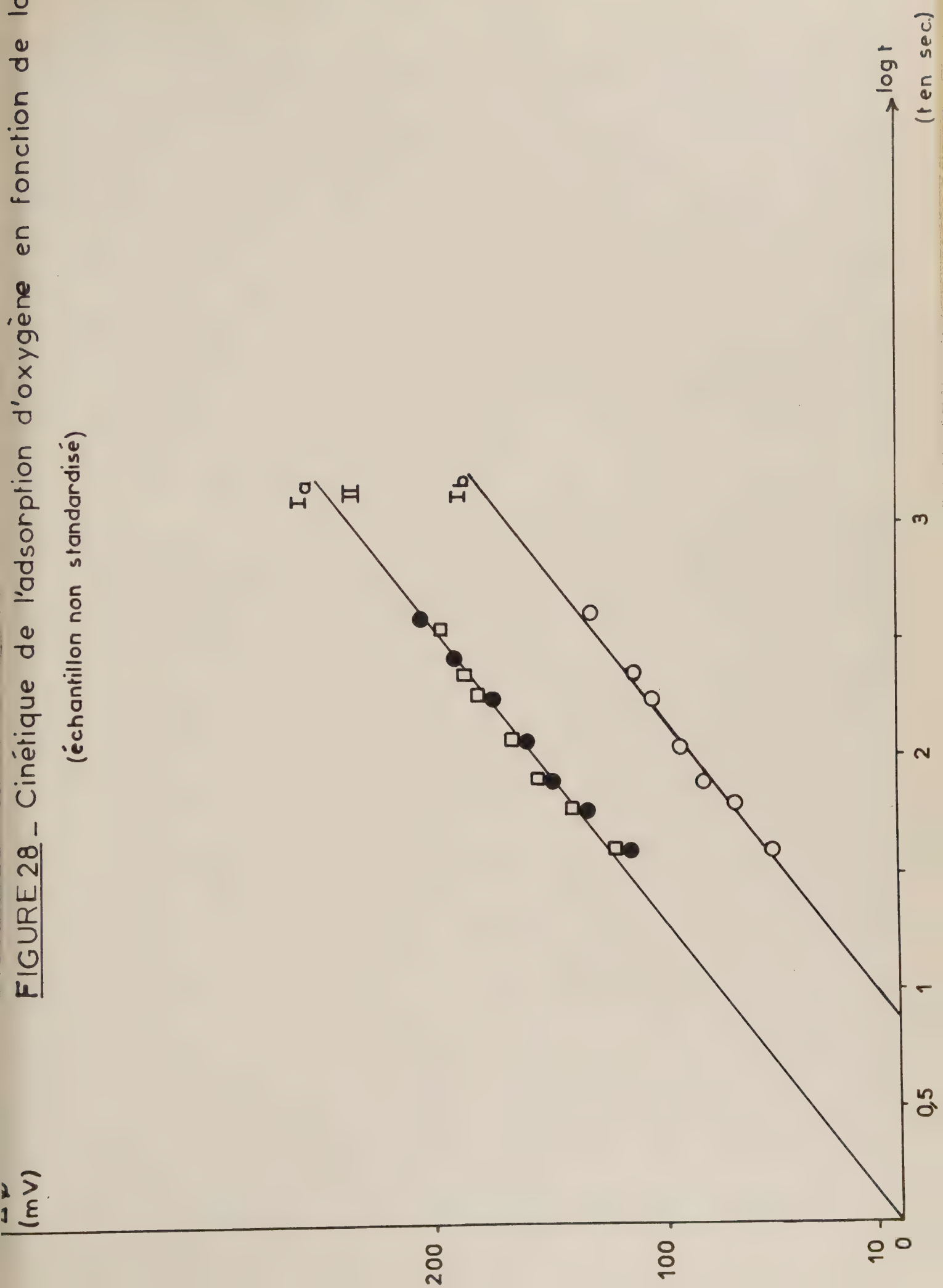


FIGURE 28 - Cinétique de l'adsorption d'oxygène en fonction de $\log(t)$

(échantillon non standardisé)



La courbe I_b (figure 27) et sa transformée linéaire (fig. 28) correspondent à une nouvelle adsorption d'oxygène, toujours sur le même échantillon (partie JI', fig. 26), après que le vide a été de nouveau réalisé dans l'appareil (partie IJ). D'après ces deux courbes, il apparaît clairement que la seconde adsorption suit la même loi que la précédente (même pente pour $\Delta\varnothing = f(\log t)$). La différence entre les ordonnées à l'origine des droites I_a et I_b (fig. 28), est de 70 mV, valeur égale à $|\varnothing_4 - \varnothing_1|$ (fig. 26), et montre que le point J traduit le même état de l'échantillon que le point I_0 , c'est-à-dire qu'en J, une partie de l'oxygène adsorbé précédemment (partie A'I) n'a pas été désorbée sous vide. Ainsi la seconde adsorption d'oxygène, après désorption sous vide, suit la même loi que la première, mais avec des conditions initiales différentes. Ceci est confirmé par le fait que les deux portions de courbe I_0I et JI' sont superposables. Ici, t_0 est également voisin de zéro.

2 - Désorption

Après l'adsorption d'oxygène sur l'échantillon, le vide est de nouveau réalisé (1.10^{-6} torr). Une diminution de $\varnothing$ de 100 mV en une heure (partie IJ, fig. 26) est observée. L'adsorption d'oxygène semble donc partiellement réversible, ce qui indiquerait qu'une partie des espèces adsorbées chargées soit faiblement liée à la surface.

Un tel phénomène d'adsorption-désorption a été étudié par des auteurs russes ⁽⁶⁹⁾, par mesure simultanée de la conductivité σ et du travail d'extraction thermoélectronique $\varnothing$ de poudres de TiO_2 fortement dispersées. Ces auteurs ont montré expérimentalement que $\varnothing$ augmente et σ diminue lorsque l'échantillon, préalablement dégazé à 500° C sous un vide de 4.10^{-7} torr, est mis en présence d'oxygène à température ambiante. Puis avec l'évacuation de la cellule réactionnelle, $\varnothing$ diminue de façon importante, alors que σ reste inchangée. Il a été conclu, dans ce cas, que l'oxygène est chimisorbé sous deux formes, l'une chargée, pratiquement irréversible, l'autre neutre et réversible, mais possédant un moment dipolaire d'origine purement quantique pouvant dépasser de 10 à 100 fois le moment dipolaire induit par adsorption physique. Ainsi les variations de $\varnothing$ et σ sont expliquées, par les auteurs, conformément à la théorie électronique de la catalyse.

Dans le présent travail, où seul $\varnothing$ a été mesuré au cours de la désorption, il a été trouvé de même, que la variation de $\varnothing$ lors de la remise sous vide, ne peut pas être uniquement due à la variation de la couche dipolaire, qui est généralement de l'ordre de 20 à 40 mV, alors que dans notre cas, une variation de 100 mV est trouvée. Ce phénomène peut être attribué, pour l'essentiel, à une désorption des espèces faiblement chargées, liées à la surface, sous l'influence de la lumière du jour ou de celle des lampes d'éclairage du laboratoire. En effet,

il a été observé que la variation de $\emptyset$ au cours de la désorption n'est que de 30 mV, au lieu de 100 mV, lorsque la cellule réactionnelle se trouve dans l'obscurité. Donc seule intervient ici la variation de la couche dipolaire.

En conclusion, il est vraisemblable que l'oxygène se chimisorbe sur l'échantillon non "standardisé" sous une ou plusieurs formes chargées irréversibles et réversibles à température ambiante, et que cette chimisorption est activée.

IV. PHOTODESORPTION D'OXYGENE SOUS VIDE POUR UN ECHANTILLON "STANDARDISE"

1 - Préparation de l'échantillon

L'échantillon dégazé, puis refroidi à température ambiante, est irradié sous vide, et aboutit à l'état "standard", schématisé par le palier BC (fig. 25), décrit précédemment. Il est alors admis que l'échantillon est décontaminé en surface, c'est-à-dire que l'action du rayonnement a eu pour effet :

- de désorber les impuretés adsorbées, dans la région soumise à l'influence de la lumière, principalement des radicaux OH, par rupture de la liaison entre le groupement hydroxyle et la surface des particules d'anatase par intervention des trous positifs (70).
- de désorber la majeure partie de toutes les formes d'oxygène adsorbé dans les conditions atmosphériques -non éliminées par le dégazage- par l'intermédiaire des trous créés de façon continue par les photons absorbés par TiO_2 .
- de désorber des ions de l'oxygène réticulaire en surface, plus faiblement liés au reste du réseau, par suite de leur écart (dû à un environnement incomplet) par rapport à la position normale qu'ils occuperaient à l'intérieur du solide. L'origine de l'affaiblissement de leurs liaisons peut être due aux contraintes thermiques en surface produites au cours de la formation de la poudre de TiO_2 .

Ces trois processus de désorption ont lieu simultanément dès le début de l'irradiation, et ne s'arrêtent que lorsque pratiquement toutes les espèces liées à la surface, désorbables sous le rayonnement (c'est-à-dire sous l'action des trous), sont éliminées. Une fois cet état obtenu, il est supposé que la surface des particules d'anatase situées dans la couche superficielle atteinte par l'irradiation n'est formée que d'une part, d'ions oxygène et titane réticulaires présentant un environnement incomplet et de défauts "biographiques", par exemple des ions Ti^{3+} et des lacunes d'oxygène, et d'autre part, des formes d'oxygène non désorbées par le rayonnement. Ainsi est réalisé l'état de référence, qualifié de décontaminé.

Toutefois, il faut admettre que les espèces non désorbées apportent une contribution négligeable au potentiel de surface minimal V_{s_m} , correspondant

à $\emptyset_2$, obtenu au terme de trente minutes d'irradiation sous vide. Cette hypothèse se justifie de la manière suivante, étant données les conditions expérimentales utilisées. En principe, le rayonnement peut provoquer simultanément une photoadsorption d'oxygène sur le solide, et une photodésorption de celui-ci. Cependant une photoadsorption est favorisée par une pression d'oxygène élevée (quelques torr), tandis que la photodésorption est importante si P_{O_2} est faible (1.10^{-6} torr) et si, avant l'irradiation, la concentration en oxygène adsorbé est élevée. D'après nos conditions expérimentales, la photodésorption semble donc prédominante, d'autant plus que l'oxygène désorbé par l'irradiation est éliminé continuellement par pompage. En outre, le rayonnement modifie de façon notable la concentration en trous, entraînant une désorption par désionisation ⁽⁷¹⁾, alors que la concentration en électrons varie peu, ce qui permet, dans ces conditions, de négliger une photoadsorption éventuelle. Notons enfin que ces hypothèses ne sont plus nécessairement applicables, si l'intensité de la lumière est plus faible.

Ainsi le potentiel de surface minimal V_{sm} , de valeur inconnue, est attribué à la présence d'états de surface intrinsèques ayant piégé des électrons, et atteint un état stable. Comme V_{sm} correspond, pour l'échantillon, à l'état de référence choisi, et qu'il a toujours la même valeur, il est supposé dans la suite de ce travail, pour simplifier les calculs, que $V_{sm} = 0$, cette hypothèse ne modifiant pas, du reste, les conclusions qui en découlent. De cette façon, le potentiel de surface est nul lorsqu'il atteint la valeur V_{sm} .

Remarquons, par ailleurs, que lorsque cet état est obtenu, l'irradiation continue à entraîner le départ d'oxygène réticulaire en surface, c'est-à-dire la formation de défauts (lacunes anioniques). En fait, le nombre de défauts supplémentaires créés par ce mécanisme (qui a lieu dès le début de l'irradiation en même temps que la photodésorption) est négligeable, étant donnée la très faible intensité de la source lumineuse utilisée. C'est la raison pour laquelle $\emptyset$ atteint une valeur stationnaire après une demi-heure d'irradiation sous vide, et ne varie plus, même si celle-ci est maintenue une dizaine d'heures. Ces résultats ne sont cependant plus valables pour des intensités lumineuses plus importantes et un temps d'irradiation prolongé (80 heures). Il a été montré dans ce cas ⁽⁶⁰⁾ que le nombre de défauts de structure engendrés par le rayonnement est appréciable.

Après l'obtention de l'état standard et arrêt du rayonnement lumineux, l'échantillon est mis en présence d'oxygène (partie CD, fig. 25), puis la cellule est évacuée (portion DE), ce qui entraîne une variation de $\emptyset$ de 30 mV (due à la couche dipolaire). Il ne reste alors à la surface de l'échantillon qu'une ou plusieurs formes chargées d'oxygène chimisorbées.

2 - Photodésorption sous vide

a - Résultats expérimentaux :

La surface de l'échantillon ayant été préparée comme il est décrit plus haut, le dioxyde de titane est soumis à l'action de la lumière ultraviolette. Il s'ensuit une diminution de $\emptyset$ de 360 mV (partie DF, fig. 25) jusqu'à la valeur $\emptyset_2$ égale à -700 mV, correspondant au potentiel de surface minimal V_{sm} , qui reste constant. Il est alors supposé -comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent- qu'il reste très peu d'espèces adsorbées à la surface de l'échantillon. En fait, la désorption étant terminée, pour $V_s = V_{sm}$, les photons incidents, en perdant leur énergie dans le réseau, continuent à créer des paires électron-trou en excès par rapport au nombre d'électrons qui existe dans l'échantillon à l'état "standard". Un tel phénomène devrait encore faire varier $\emptyset$, après que la valeur $\emptyset_2$, correspondant à V_{sm} , a été atteinte dans un premier temps, et l'importance de cette variation augmenter avec la durée d'irradiation. Or, expérimentalement, aucune variation supplémentaire de $\emptyset$ n'a été observée, même après plusieurs heures d'irradiation. De plus, l'arrêt de la lumière ne provoque aucune "relaxation" des porteurs de charge, c'est-à-dire que $\emptyset$ reste constant.

Il est démontré dans les paragraphes suivants que ces phénomènes sont en étroite relation avec la nature de l'échantillon pulvérulent et les conditions expérimentales.

b - Interprétation de la photodésorption :

Qualitativement, à la surface de l'échantillon du dioxyde de titane dans l'état "E", existe une barrière électrostatique V_s due à l'oxygène chimisorbé. L'action de l'irradiation entraîne un effet de photovoltage, c'est-à-dire une diminution de V_s (phénomène de photovoltage décrit dans le paragraphe B, chapitre II), d'où une diminution de $\emptyset$ (partie EF, fig. 25).

Quantitativement, soit m_0 la concentration des ions oxygène chimisorbés à la surface de l'échantillon, supposés appartenir à une seule espèce O^- (ce choix est discuté dans le paragraphe IV); m_0 correspond à l'état "E", pris comme origine de la photodésorption, et caractérisé par $\emptyset_4$.

A l'instant t , la concentration en O^- est m . La vitesse de désorption $\frac{dm}{dt}$ est proportionnelle à m , et au nombre f de trous positifs créés par unité de temps et par unité de surface, supposé constant. Donc,

$$\frac{dm}{dt} = - K_1 f m \quad (IV.2)$$

K_1 est la vitesse de recombinaison spécifique des trous avec les électrons piégés sur les O^- . Elle est supposée constante au cours du temps.

L'intégration de l'équation (IV.2) donne :

$$m = m_0 e^{-K_1 f t} \quad (IV.3)$$

Il est admis, par ailleurs, que $\emptyset$ varie linéairement avec m .

$$\emptyset = a + b m \quad (IV.4)$$

où a et b sont des constantes.

La résolution des équations (IV.3) et (IV.4) permet d'obtenir :

$$\emptyset = a + b m_0 e^{-K_1 f t} \quad (IV.5)$$

Pour $t \rightarrow \infty$, $\emptyset = \emptyset_2$ (voir fig. 26)

et l'équation (IV.5) entraîne $\emptyset_2 = a$

d'où :

$$\begin{aligned} \emptyset &= \emptyset_2 + b m_0 e^{-K_1 f t}, \text{ soit} \\ \emptyset - \emptyset_2 &= b m_0 e^{-K_1 f t}, \end{aligned} \quad (IV.6)$$

$\emptyset$ variant de $\emptyset_4$ à $\emptyset_2$.

L'équation (IV.6) s'écrit encore :

$$\text{Log} (\emptyset - \emptyset_2) = -K_1 f t + \text{Log} b m_0$$

$$\text{ou} \quad \text{Log} (\Delta' \emptyset) = -K_1 f t + \text{Log} b m_0 \quad (IV.7)$$

Ainsi le logarithme de la valeur absolue des variations de $\emptyset$, comptées par rapport à l'instant final, que nous appelons $\Delta' \emptyset$ (pour les distinguer de $\Delta \emptyset$ qui représente la valeur absolue des variations de $\emptyset$ par rapport à l'instant initial), est une fonction linéaire du temps, et est proportionnel au taux de génération des porteurs f .

Pour vérifier cette loi, deux expériences de photodésorption ont été successivement effectuées sur le même échantillon, en partant du même état initial "E" (ce qui est possible puisque la séquence BCDE (fig. 25) est reproductible).

Dans la première expérience, le taux de génération des porteurs est égal à f , tandis que dans la seconde, il est égal à $f_a = 0,52 f$, résultat obtenu en plaçant à la sortie de la source lumineuse une grille (jouant le rôle d'atténuateur) ne laissant passer que 52 % des photons émis par la source.

Sur la figure 29, sont représentées les variations de $\emptyset$ dans les deux cas à partir de l'instant initial, respectivement $(\Delta \emptyset)_f$ et $(\Delta \emptyset)_{f_a}$. Le même palier est effectivement obtenu, montrant ainsi qu'une même quantité d'oxygène chimisorbé

est désorbée à la limite par le rayonnement.

Sur la figure 30, ont été tracées les valeurs de $\log (\Delta' \emptyset)$ en fonction du temps. Les points obtenus se répartissent sur deux droites D_{f_a} et D_f , dont le rapport des pentes, égal à 0,49, est, à 7 % près, égal au rapport $K_1 f_a / K_1 f = f_a / f = 0,52$.

La loi, formulée selon l'équation (IV.7), est donc vérifiée de façon satisfaisante (sauf tout au début de la photodésorption).

3 - Interprétation de la valeur stationnaire de $\emptyset$ sous irradiation dans le vide, et après arrêt de l'irradiation

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que la variation du travail d'extraction thermoélectronique du dioxyde de titane sous irradiation ultraviolette était due à la diminution du potentiel de surface, entraînée par la désorption d'espèces chimisorbées, sous l'effet du rayonnement. Toutefois, dans ce raisonnement, il n'a pas été tenu compte de la variation du niveau de Fermi, due à la création de porteurs en excès. Ce phénomène a lieu simultanément avec la photodésorption, et provoque aussi une diminution de $\emptyset$. En fait, la variation de $\emptyset$ provenant de la diminution du potentiel de surface, jusqu'à $V_s = V_{sm}$, est prépondérante, puisque la loi formulée par l'équation (IV.7) est vérifiée expérimentalement.

Cependant, lorsque le potentiel de surface est voisin de zéro, la désorption étant pratiquement terminée, la variation de $\emptyset$, due à la création de paires électron-trou, ne peut plus être négligée, puisque les deux phénomènes (diminution de V_s et augmentation du nombre des porteurs libres) entraînent, pour $\emptyset$, des variations du même ordre de grandeur. En conséquence, $\emptyset$ doit continuer, en principe, à diminuer, même après l'obtention de V_{sm} , et finalement se stabiliser au moment où le taux de recombinaison des paires électron-trou devient égal à son taux de création (apparition d'un palier). Une fois cette valeur stationnaire de $\emptyset$ atteinte, un arrêt de l'irradiation doit provoquer une augmentation de $\emptyset$ (c'est-à-dire de la DPC), par recombinaison des trous et des électrons en excès.

Or, expérimentalement, il n'a été observé aucune variation supplémentaire de $\emptyset$, après arrêt de l'irradiation. Il est alors démontré ci-après, suivant des considérations théoriques, que ce résultat n'est compatible qu'avec l'hypothèse suivante : la concentration des porteurs en excès créés par irradiation Δn , est toujours négligeable devant la concentration des électrons libres présents dans le solide, après désorption des espèces chimisorbées, n_0 . Autrement dit, la variation de $\emptyset$ provient essentiellement de la variation du potentiel de surface, et non de celle de la concentration électronique.

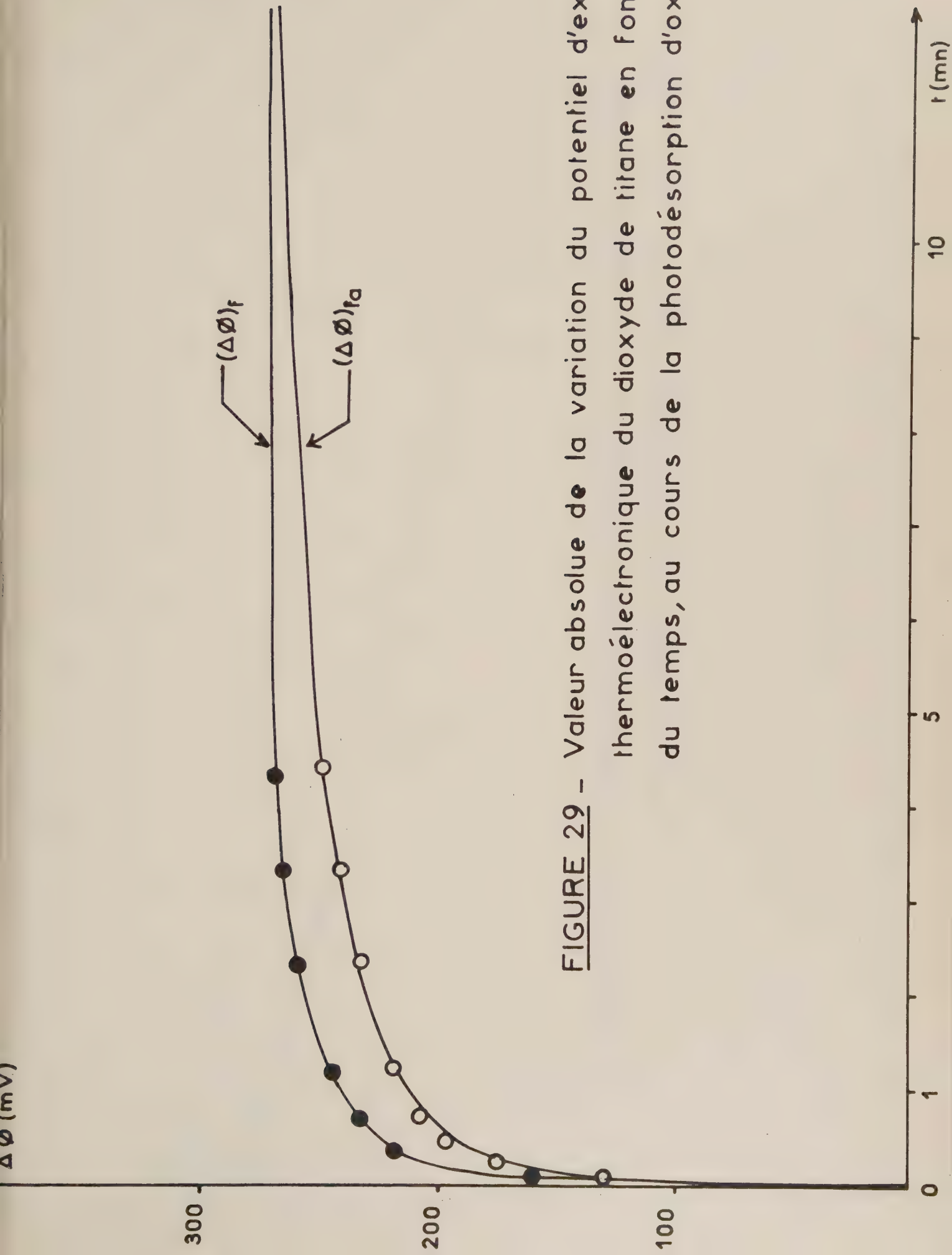


FIGURE 29 - Valeur absolue de la variation du potentiel d'extraction thermoélectronique du dioxyde de titane en fonction du temps, au cours de la photodésorption d'oxygène



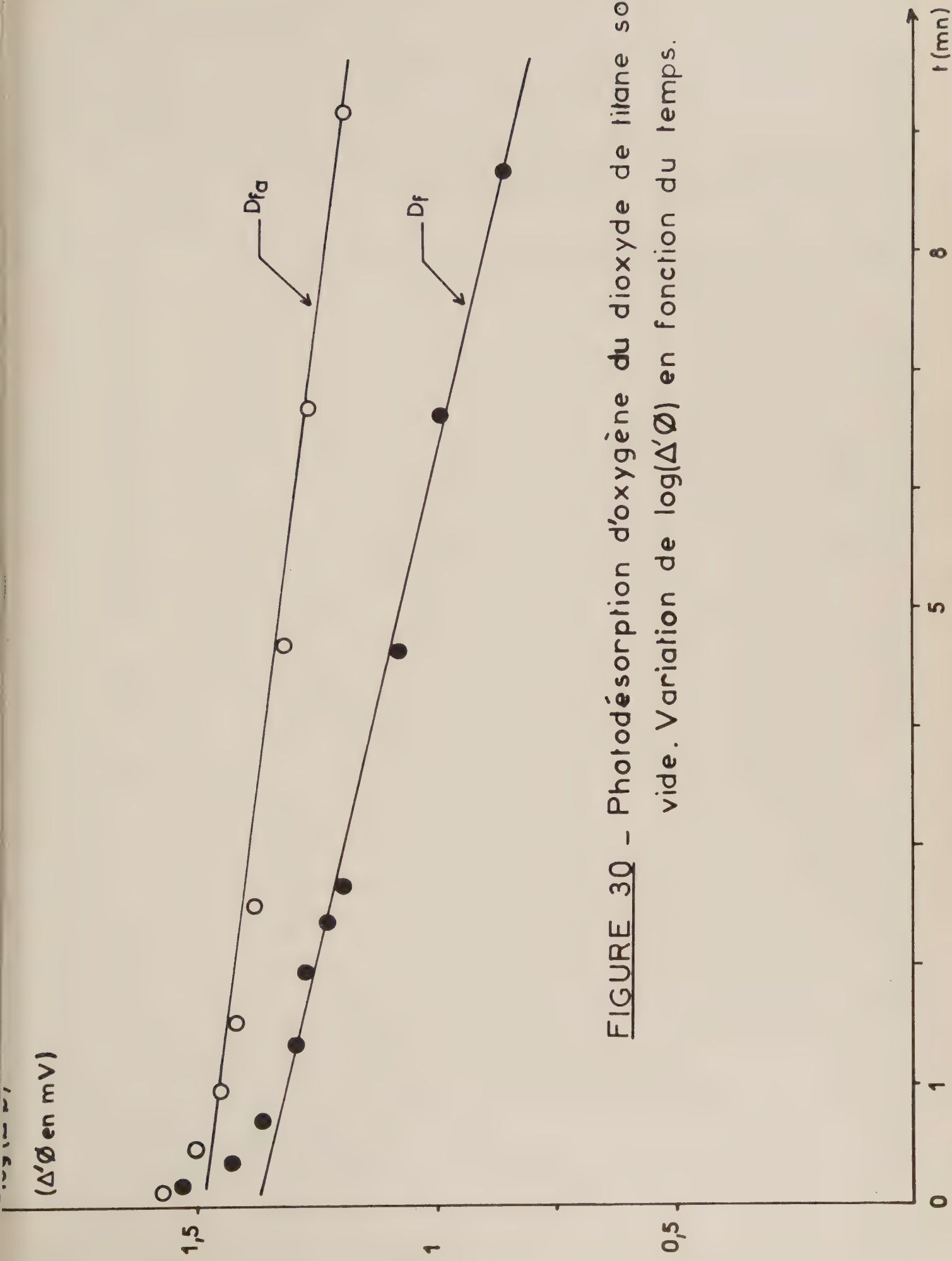


FIGURE 30 - Photodésorption d'oxygène du dioxyde de titane sous vide. Variation de $\log(\Delta'Ø)$ en fonction du temps.



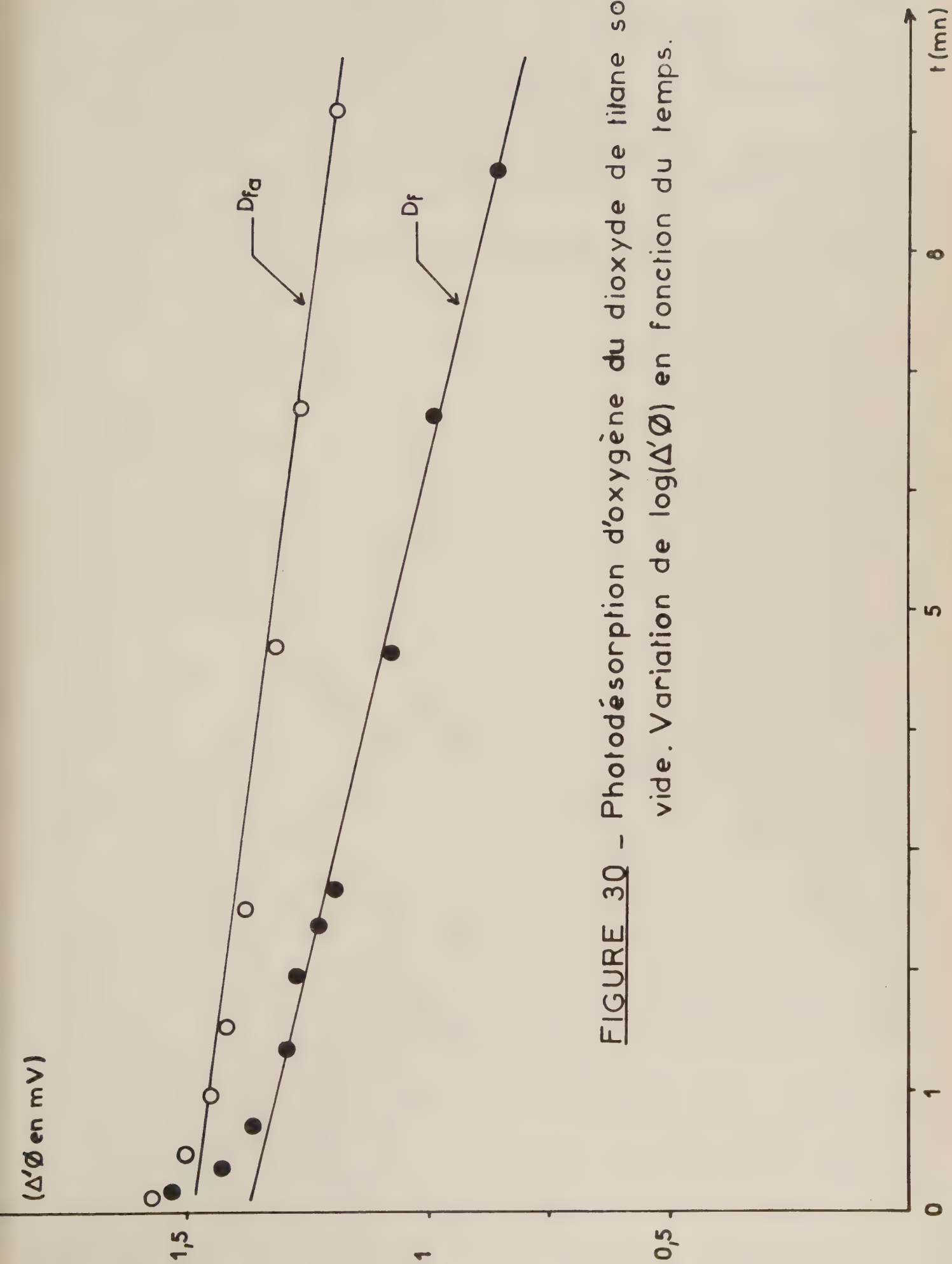


FIGURE 30 - Photodésorption d'oxygène du dioxyde de titane sous vide. Variation de $\log(\Delta'Ø)$ en fonction du temps.

Dans une première étape, est calculée la variation de $\emptyset$, entraînée uniquement par l'augmentation de la concentration électronique, c'est-à-dire à partir de l'annulation du potentiel de surface (instant initial $t = 0$, non déterminable expérimentalement), et jusqu'à ce que la valeur stationnaire de $\emptyset$ soit atteinte (pour $t = t_1$).

Dans la seconde étape, est calculée de même la variation de $\emptyset$, après arrêt de l'irradiation. Ici t_1 est pris comme nouvel instant initial, pour simplifier les calculs.

Chacune des deux étapes est envisagée avec les hypothèses suivantes :

$$\text{I} \quad - \quad \Delta n \ll n_0$$

$$\text{II} \quad - \quad \Delta n \gg n_0$$

$$\text{III} \quad - \quad \Delta n \approx n_0$$

Cas I : $\Delta n \ll n_0$

Le niveau de Fermi, à l'instant initial ($t = 0$), est donné par l'équation (IV.8)

$$E_{F_0} = E_c + kT \text{ Log } \left(\frac{n_0}{N_c} \right) \quad (\text{IV.8})$$

et à l'instant t , pour $0 < t < t_1$, par :

$$E_F = E_c + kT \text{ Log } \left(\frac{n}{N_c} \right) \quad (\text{IV.9})$$

$$n = n_0 + \Delta n$$

$$\text{d'où : } E_F = E_c + kT \text{ Log } \left(\frac{n_0 + \Delta n}{N_c} \right)$$

Comme $\Delta n \ll n_0$,

$$E_F \approx E_{F_0}$$

En remarquant que :

$$\Delta \emptyset = \frac{1}{|e|} \Delta E_F, \text{ où } \Delta E_F = |E_F - E_{F_0}|,$$

il vient :

$$(\Delta \emptyset)_{I_a} \approx 0, \text{ où } (\Delta \emptyset)_{I_a} \text{ est la valeur absolue de la variation de } \emptyset,$$

dans le cas I, pour $0 < t < t_1$.

Pour $t > t_1$, il est évident que $\emptyset$ reste encore constant (n étant toujours sensiblement égal à n_0).

Donc $(\Delta \emptyset)_{I_b} \approx 0$, où $(\Delta \emptyset)_{I_b}$ est la valeur absolue de la variation de $\emptyset$, dans le

cas I, pour $t > t_1$.

Afin de préciser les paramètres qui interviennent dans la réalisation de la condition $\Delta n \ll n_0$, il est nécessaire de calculer explicitement Δn pendant l'irradiation, après l'obtention de V_s , c'est-à-dire pour $0 < t < t_1$.

A l'instant t , la concentration des trous (porteurs minoritaires) est p , celle-ci n'étant pratiquement due qu'à l'irradiation. La vitesse de variation de la concentration électronique est :

$$\frac{dn}{dt} = f - K_0 n p \quad (\text{IV.10})$$

où K_0 , vitesse de recombinaison spécifique électron-trou est une constante.

Posons encore $n = n_0 + \Delta n$

De plus $p \approx \Delta n$

L'équation (IV.10) s'écrit, en tenant compte de la condition $\Delta n \ll n_0$,

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = f - K_0 n_0 \Delta n \quad (\text{IV.11})$$

En appliquant les conditions limites à l'équation (IV.11),

$$\Delta n = 0 \quad \text{pour } t = 0,$$

et en l'intégrant, il vient :

$$\Delta n = \frac{f}{K_0 n_0} (1 - e^{-K_0 n_0 t}) \quad (\text{IV.12})$$

Pour $t \rightarrow \infty$ (valeur stationnaire de Δn),

$$\Delta n \approx \frac{f}{K_0 n_0}$$

Le cas I correspondant à $\Delta n \ll n_0$, la condition suivante doit donc être réalisée

$$\frac{f}{K_0 n_0} \ll n_0,$$

soit :

$$\frac{f}{K_0 n_0^2} \ll 1 \quad (\text{IV.13})$$

L'inégalité (IV.13) montre que, pour f donné (imposé par l'intensité de la source ultraviolette), le produit $K_0 n_0^2$ doit être grand par rapport à f . Ceci peut être réalisé si K_0 est grand, ou n_0 , ou les deux paramètres à la fois. Il serait possible, en principe, de vérifier l'hypothèse correcte en mesurant n_0 (par effet Hall, par exemple). En fait, cette mesure est très délicate, étant donné l'état finement divisé du solide.

En résumé, le cas I ($\Delta n \ll n_0$) correspond à une valeur constante du niveau de Fermi (c'est-à-dire de $\emptyset$) sous irradiation, après la photodésorption et l'arrêt de l'irradiation.

Cas II : $\Delta n \gg n_0$

L'équation (IV.10)

$$\frac{dn}{dt} = f - K_0 (n_0 + \Delta n) p$$

s'écrit, en tenant compte des conditions :

$$\Delta n \gg n_0 \text{ et } \Delta n = p,$$

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = f - K_0 (\Delta n)^2$$

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} + K_0 (\Delta n)^2 = f \quad (\text{IV.14})$$

Il est obtenu une équation différentielle de Riccati, non résoluble dans le cas général.

Une solution particulière de l'équation (IV.14) est :

$$\Delta n = \sqrt{\frac{f}{K_0}}$$

En faisant le changement de fonction,

$$\Delta n = y + \sqrt{\frac{f}{K_0}}$$

où $y = y(t)$ est la nouvelle fonction, l'équation (IV.14) devient :

$$\frac{dy}{dt} + 2 \sqrt{\frac{f}{K_0}} y + K_0 y^2 = 0 \quad (\text{IV.15})$$

Il est obtenu une équation différentielle de Bernoulli du second degré qui, en posant

$$y(t) = \frac{1}{u(t)},$$

où $u(t)$ est la nouvelle fonction, se ramène à l'équation différentielle linéaire :

$$\frac{du}{dt} - 2 \sqrt{\frac{f}{K_0}} u = K_0 \quad (\text{IV.16})$$

La solution générale de l'équation (IV.16) est :

$$u = \lambda e^{2 \sqrt{\frac{f}{K_0}} t} - \sqrt{\frac{K_0}{4f}}$$

où λ est une constante d'intégration.

En faisant les changements de fonction inverses des précédentes, il vient :

$$\Delta n = \sqrt{\frac{f}{K_0}} + \frac{1}{\lambda e^2 \sqrt{K_0 f t} - \sqrt{\frac{K_0}{4f}}}$$

Compte tenu des conditions limites,

$$\Delta n = 0 \quad \text{pour } t = 0,$$

$\Delta n(t)$ s'écrit :

$$\Delta n = \sqrt{\frac{f}{K_0}} \cdot \text{Th} (\sqrt{K_0 f} t) \quad (\text{IV.17})$$

d'où :

$$n = n_0 + \sqrt{\frac{f}{K_0}} \cdot \text{Th} (\sqrt{K_0 f} t) \quad (\text{IV.18})$$

En résolvant le système formé par les équations (IV.8) (IV.9) et (IV.18), il vient :

$$(\Delta \emptyset)_{II_a} = \frac{kT}{|e|} \cdot \text{Log} \left[1 + \frac{f}{K_0 n_0^2} \cdot \text{Th} (\sqrt{K_0 f} t) \right] \quad (\text{IV.19})$$

où $(\Delta \emptyset)_{II_a}$ est la valeur absolue de la variation de $\emptyset$, dans le cas II, pour $0 < t < t_1$.

L'analyse mathématique de la fonction représentant le second membre de l'équation (IV.19) montre que cette fonction est croissante depuis $t = 0$ jusqu'à $t = t_1$, et qu'elle possède une asymptote parallèle à l'axe des temps.

Calculons ensuite Δn , après l'arrêt de l'irradiation (c'est-à-dire pour $t > t_1$).

L'équation différentielle donnant n en fonction du temps, s'écrit, pour $t > t_1$:

$$\frac{dn}{dt} = -K_0 n p$$

soit :

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -K_0 (\Delta n)^2 \quad (\text{IV.20})$$

L'intégration de l'équation (IV.20), avec la condition

$$\Delta n = \Delta n_1, \quad \text{pour } t = t_1,$$

t_1 étant le nouveau temps initial, donne :

$$\Delta n = \frac{\Delta n_1}{1 + \Delta n_1 K_0 t} \quad (\text{IV.21})$$

d'où :

$$n = n_0 + \frac{\Delta n_1}{1 + \Delta n_1 K_0 t} \quad (\text{IV.22})$$

avec $\Delta n_1 \approx \sqrt{\frac{f}{K_0}}$, valeur calculée en faisant tendre t vers l'infini, dans l'équation (IV.17).

La résolution du système formé par les équations (IV.8), (IV.9) et (IV.22) permet de calculer $\Delta \emptyset$, en remplaçant Δn_1 par sa valeur.

$$(\Delta \emptyset)_{II_b} = \frac{kT}{|e|} \cdot \text{Log} \left[1 + \frac{\sqrt{\frac{f}{K_0}}}{n_0 (1 + \sqrt{\frac{f}{K_0}} t)} \right] \quad (IV.23)$$

où $(\Delta \emptyset)_{II_b}$ est la valeur absolue de la variation de $\emptyset$, dans le cas II, pour $t > t_1$. L'analyse mathématique de la fonction représentant le second membre de l'équation (IV.23) montre que cette fonction décroît pour $t > t_1$, et tend asymptotiquement vers zéro lorsque t tend vers l'infini.

En conclusion, le cas II est caractérisé d'une part par la diminution de $\emptyset$ sous irradiation, et d'autre part, par son augmentation après l'arrêt de l'irradiation (existence d'un temps de relaxation).

Cas III : $\Delta n \approx n_0$

L'équation (IV.10) s'écrit, en tenant compte de la condition $\Delta n = p$,

$$\frac{dn}{dt} = f - K_0 (n_0 + \Delta n) \Delta n$$

soit :

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} + K_0 n_0 \Delta n + K_0 (\Delta n)^2 = f \quad (IV.24)$$

Il est obtenu une équation différentielle de Riccati, non résoluble ici, puisqu'aucune solution particulière ne peut être mise en évidence. Cependant, le cas $\Delta n \approx n_0$ étant un cas intermédiaire entre les deux cas extrêmes $\Delta n \ll n_0$ et $\Delta n \gg n_0$, dont les solutions approchées ont été trouvées, la fonction solution de l'équation (IV.24) est telle que ses valeurs sont comprises entre celles des deux cas extrêmes. Par extrapolation, il est ainsi montré que l'allure générale des courbes donnant les variations de $\emptyset$, dans le cas III, est la même que celle dans le cas II, mais avec des valeurs de $\emptyset$ intermédiaires entre celles des cas I et II.

En résumé, sur la figure 31, sont représentées les courbes théoriques donnant les variations de $\emptyset(t)$ en fonction du temps, dans les trois cas envisagés. Pour chacun de ceux-ci, le graphe de $\emptyset(t)$ est subdivisé en quatre régions. Au début de l'irradiation, seule la diminution de $\emptyset$, par photodésorption d'espèces chimisorbées (diminution de V_s) est prise en considération. Il apparaît ensuite une zone intermédiaire, où la variation de la concentration électronique et celle du potentiel de surface sont du même ordre de grandeur, suivie d'une partie (I_a ,

II_a, III_a) où n'intervient plus que la variation de la concentration électronique. Enfin, avec l'arrêt de l'irradiation, une nouvelle zone (I_b, II_b, III_b) peut être distinguée.

Il est alors possible de conclure, que seul le cas I correspond à nos conditions expérimentales, puisqu'il n'a été observé aucune augmentation de $\emptyset$, après arrêt de l'irradiation. Autrement dit, l'absence de temps de relaxation pour les porteurs de charge montre bien que l'excès d'électrons créés par le rayonnement, est négligeable devant le nombre d'électrons libres existant dans le solide, après la photodésorption des espèces chimisorbées ($\Delta n \ll n_0$).

De plus, il a été effectué au laboratoire des mesures de photoconductivité ⁽⁷²⁾. La variation de conductivité du dioxyde de titane, soumis à l'action d'un rayonnement ultraviolet, dans le vide (1.10^{-6} torr), est représentée sur la figure 32. Il apparaît clairement, d'après cette courbe, que l'arrêt de l'irradiation ne modifie pas la valeur de la conductivité. Ceci confirme que l'excès d'électrons créés par irradiation est négligeable devant n_0 .

V. ADSORPTION D'OXYGENE, DANS L'OBSCURITE, SUR UN ECHANTILLON DE DIOXYDE DE TITANE "STANDARDISE"

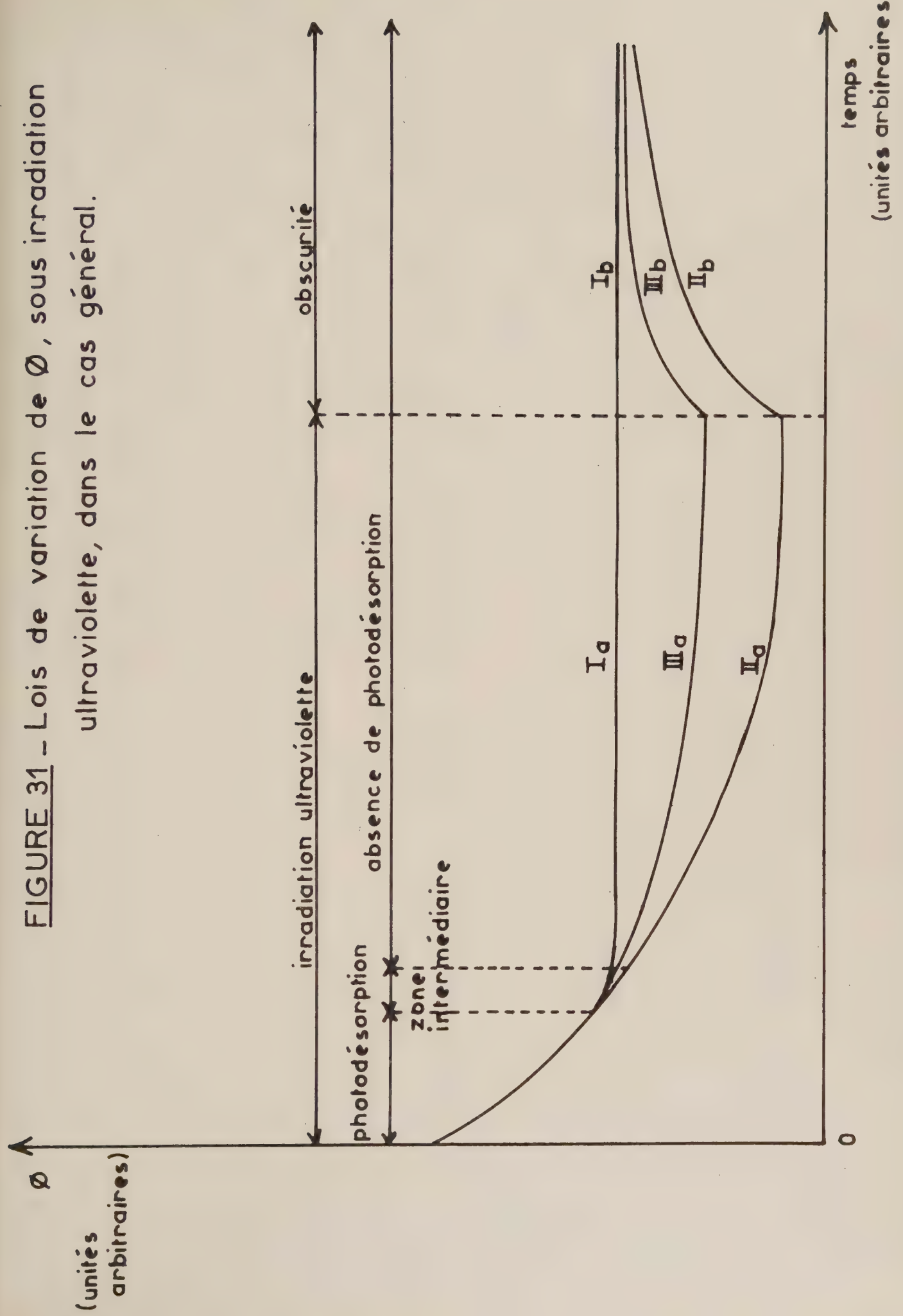
1 - Résultats expérimentaux

L'échantillon d'anatase est soumis au traitement symbolisé (fig. 25) par le cycle ABCDEFG, G correspondant au point C ("standardisation"). Ensuite, toujours en l'absence de rayonnement ultraviolet, de l'oxygène, sous une pression de 2 torr, est introduit dans la cellule. La DPC augmente rapidement en quelques minutes (courbe CD), puis atteint une valeur stable au terme d'une heure environ. Au bout de quelques heures, la variation supplémentaire est d'une dizaine de millivolts, donc négligeable par rapport à la variation enregistrée en une heure qui est de 400 mV. La courbe représentant la variation de $\emptyset$ en fonction du temps $\Delta \emptyset$, depuis l'instant initial (pris au point C), est représentée sur la figure 33.

2 - Formes d'oxygène chimisorbé

La variation du travail d'extraction thermoélectronique du dioxyde de titane en présence d'oxygène, est attribuée ^(69, 73, 74) à la chimisorption d'espèces chargées à la surface de l'échantillon, qui font augmenter le potentiel de surface V_s . Le problème de l'identification des espèces ainsi formées est abordé à l'aide de différentes techniques souvent indirectes, telles que mesure de DPC, de réactivité vis-à-vis de certains gaz ⁽⁷⁵⁾, mesures manométriques ⁽⁷⁶⁾ etc... La seule méthode directe d'identification est la résonance paramagnétique

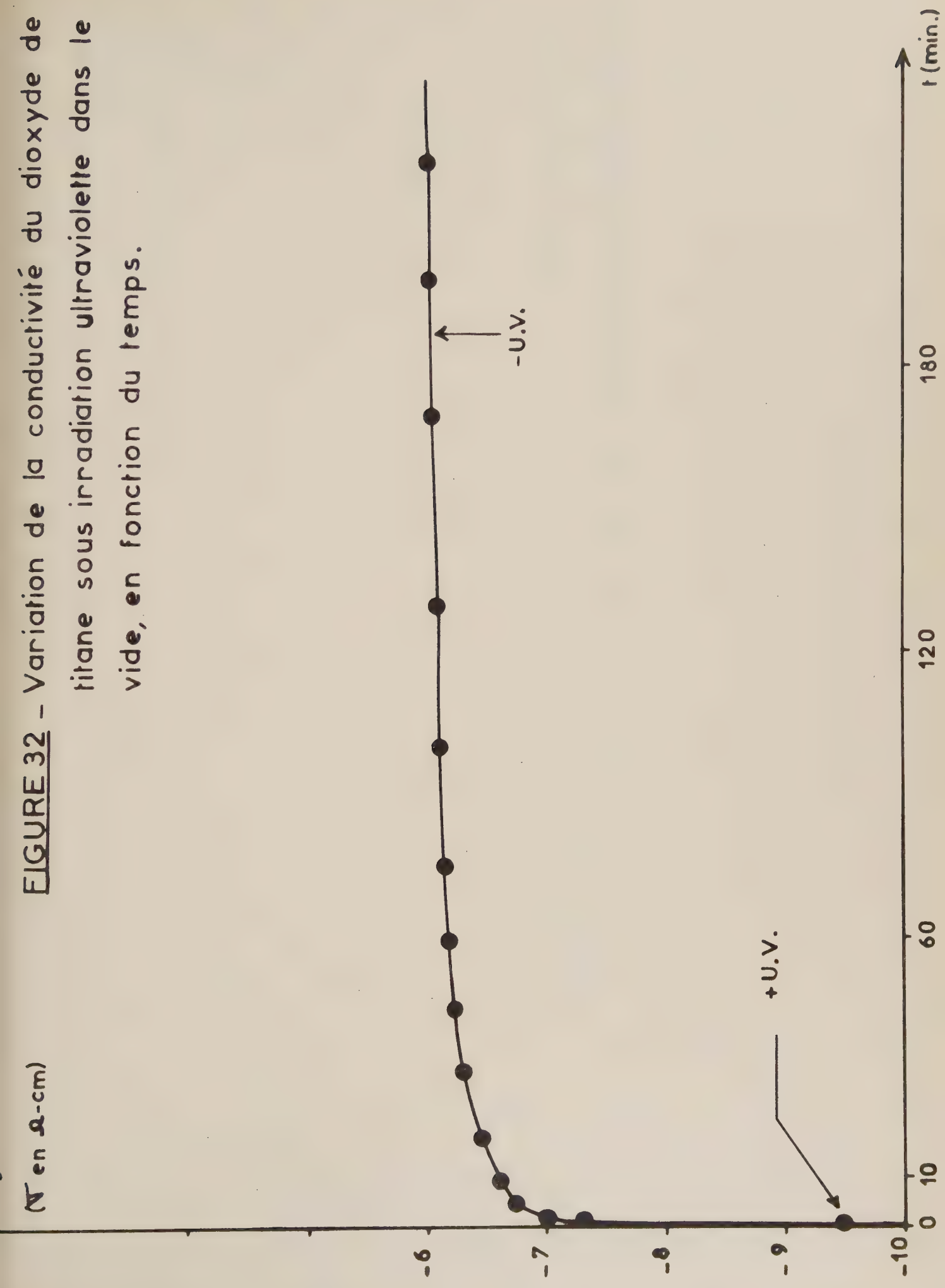
FIGURE 31 – Lois de variation de $\varnothing$, sous irradiation ultraviolette, dans le cas général.

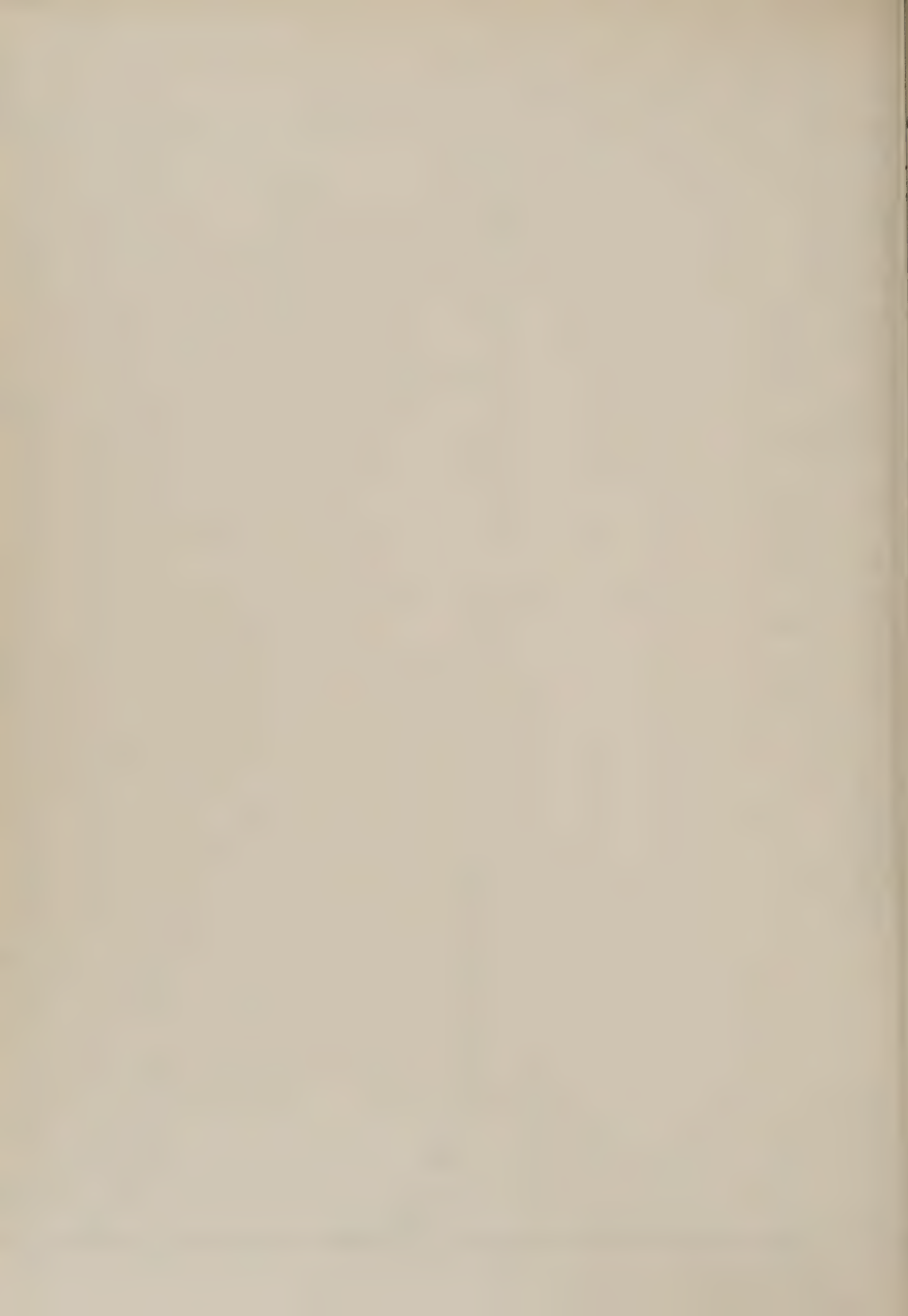




(N en g-cm)

FIGURE 32 - Variation de la conductivité du dioxyde de titane sous irradiation ultraviolette dans le vide, en fonction du temps.





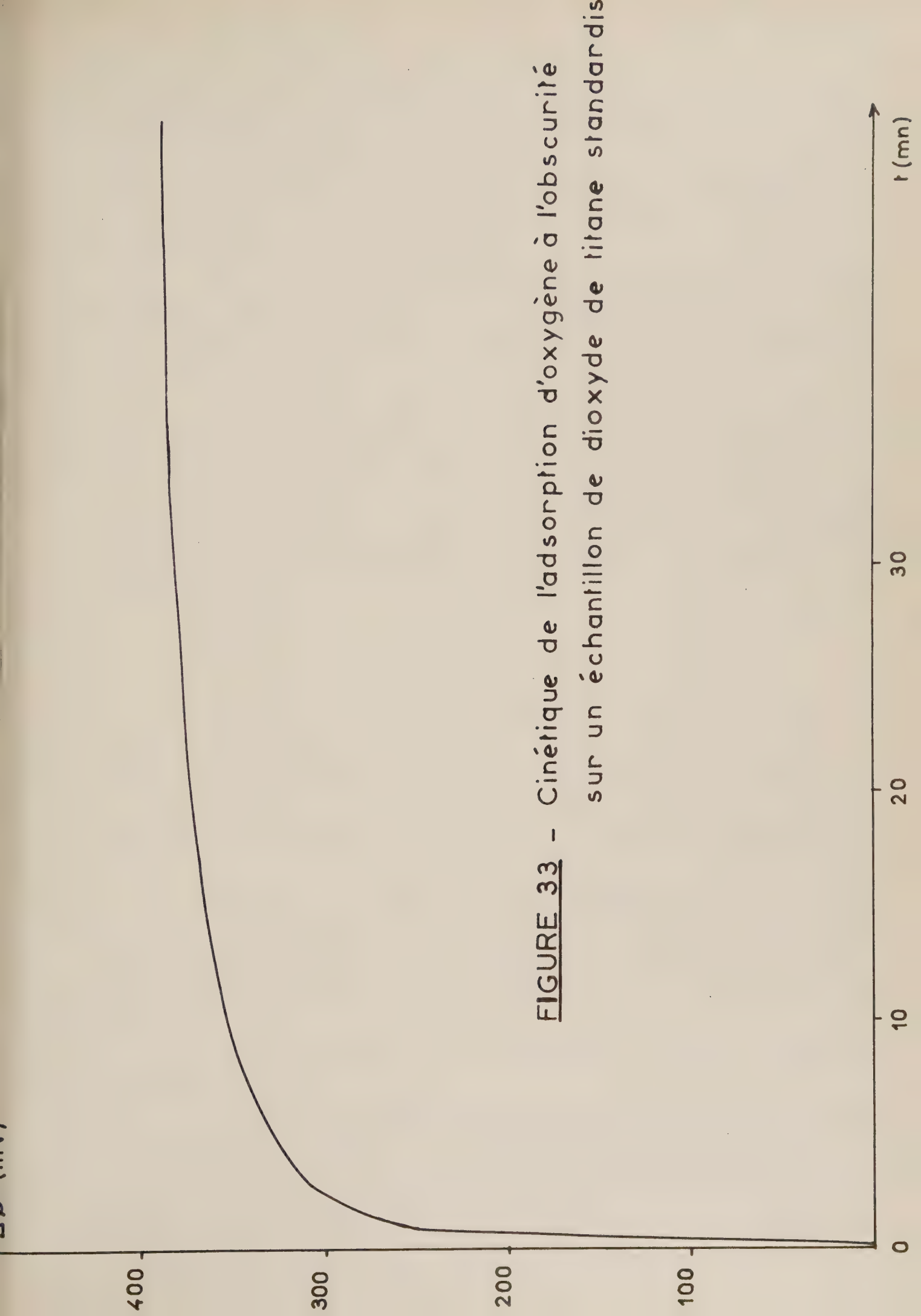


FIGURE 33 - Cinétique de l'adsorption d'oxygène à l'obscurité
sur un échantillon de dioxyde de titane standardisé

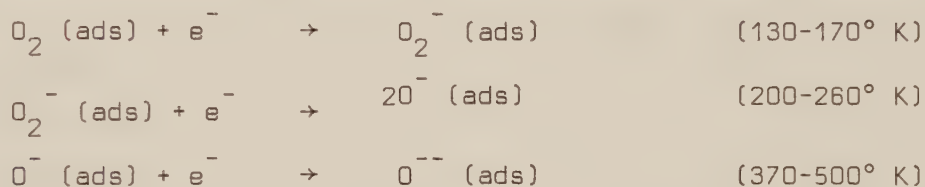


électronique qui, toutefois, ne permet de conclure que pour les espèces paramagnétiques.

Ainsi, diverses formes d'oxygène adsorbé sur le dioxyde de titane, ont été proposées, telles que O_2^- (12, 61, 77, 78, 79) ou O^- (61, 75, 80), ou O^{--} (76), ou même O_2^+ (77), suivant la nature et la température du traitement réducteur préalable, et la température d'adsorption.

Quelle que soit la technique utilisée, le problème est très complexe, puisque l'oxygène est susceptible de se chimisorber, non seulement sous des formes différentes, mais aussi, pour une même forme, sur des sites énergétiquement différents, tels qu'il doit en exister à la surface d'un oxyde.

RAPOPORT ⁽⁷⁶⁾ a étudié les formes d'oxygène chimisorbées sur le dioxyde de titane, suivant la température de l'échantillon (qui a été auparavant débarrassé des impuretés organiques, puis réduit par chauffage dans l'hydrogène), en utilisant la méthode manométrique, et en mesurant simultanément les variations de la conductivité de l'échantillon. Il a montré que l'oxygène, adsorbé à 90° K, se transforme, par élévation de température, en espèces plus chargées. Les différentes transformations se produisent dans les domaines suivants :



Ainsi la seule forme existant à température ambiante, serait O^- .

Dans le présent travail, il est supposé, en accord avec RAPOPORT ⁽⁷⁶⁾, qu'il existe principalement une espèce chimisorbée, O^- , à température ambiante, hypothèse qui est discutée après l'étude de la cinétique de l'adsorption d'oxygène.

3 - Cinétique de l'adsorption d'oxygène - Barrière de Mott -

Afin d'interpréter les variations de $\emptyset$ au cours de l'adsorption d'oxygène (fig. 33), l'hypothèse d'une cinétique de Zeldovich-Elovich est admise. Il est brièvement rappelé dans quelles conditions une telle équation peut être établie.

Soit m la concentration en O^- chimisorbées à l'instant t , à la surface de l'échantillon.

La vitesse de chimisorption $\frac{dm}{dt}$ est proportionnelle à une fonction de la concentration de molécules O_2 de la phase gazeuse qui entrent en contact avec la surface, $f(P_{O_2})$, et à la concentration superficielle en électrons libres n_s . $f(P_{O_2})$, fonction inconnue de la pression d'oxygène, est une constante dans nos

conditions expérimentales, puisque P_{O_2} est une constante.

Donc :

$$\frac{dm}{dt} = A \cdot f(P_{O_2}) \cdot n_s \quad (IV.25)$$

où A est une constante.

Les électrons libres superficiels doivent, pour réagir avec l'oxygène, franchir une barrière Γ , telle que : (voir fig. 7, p 15)

$$\Gamma = |e| \cdot V_s + \chi + \delta$$

La probabilité pour qu'un électron franchisse cette barrière, est, selon les statistiques de Boltzmann (puisque le semiconducteur est supposé non dégénéré), proportionnelle à

$$e^{-\frac{\Gamma}{kT}}$$

Au fur et à mesure de la chimisorption de l'oxygène, seul V_s varie, en supposant les variations de la couche dipolaire δ négligeables. Donc :

$$\Delta \Gamma = |e| \cdot \Delta V_s$$

Par ailleurs, d'après la figure 7,

$$|e| \cdot \emptyset = \Gamma + \epsilon^-$$

ϵ^- est déterminé par la concentration électronique à l'intérieur du solide, et reste constant. Par suite,

$$|e| \cdot \Delta \emptyset = \Delta \Gamma,$$

soit :

$$|e| \cdot \Delta \emptyset = |e| \cdot \Delta V_s$$

Donc Δn_s , variation de n_s à partir de l'instant initial, peut s'écrire :

$$\Delta n_s = B \cdot e^{-\frac{|e| \cdot \Delta V_s}{kT}} = B \cdot e^{-\frac{|e| \cdot \Delta \emptyset}{kT}}$$

où B est une constante tenant compte de la concentration en électrons libres dans la bande de conductivité loin de la surface, et de la couche dipolaire.

Dans ces conditions, l'équation (IV.25) s'écrit :

$$\frac{dm}{dt} = C \cdot e^{-\frac{|e| \cdot \Delta \emptyset}{kT}} \quad (IV.26)$$

où C est une constante.

Pour relier m à $\emptyset$, il est supposé que l'adsorption a lieu suivant une

barrière de Mott -cas expérimental le plus courant- c'est-à-dire que $\emptyset$ est une fonction linéaire de m . Par suite, l'équation (IV.26) s'écrit :

$$\frac{d(\Delta\emptyset)}{dt} = D. e^{-\frac{|e| \cdot \Delta\emptyset}{kT}} \quad (IV.27)$$

où D est une constante.

L'intégration de l'équation différentielle (IV.27) donne alors l'équation de Zeldovich-Elovich :

$$\Delta\emptyset = 2,3 \frac{kT}{|e|} \left[\log(t + t_0) - \log(t_0) \right] \quad (IV.1)$$

où t_0 est la constante définie dans le paragraphe III.

Il a donc été tracé (fig. 34) la valeur absolue de la variation de $\emptyset$ en fonction du logarithme du temps, pour $t \geq 20$ sec., avec t_0 voisin de zéro.

La courbe obtenue présente deux régions bien distinctes : la partie I (pour $t < 2$ mn 30 sec.), qui ne correspond pas à une droite, et s'incurve nettement vers l'axe des abscisses, et la partie II qui représente une droite dont la pente est de 63 mV, ce qui correspond bien, à 7 % près, à la pente théorique de 59 mV, donnée par $2,3 kT/|e|$ pour $T = 300^\circ$ K, dans l'équation (IV.1). Pour $t > 2$ mn 30 sec., l'oxygène s'adsorbe donc suivant une loi du type Zeldovich-Elovich.

La partie I ne peut être "ajustée" pour donner une droite, en choisissant une constante t_0 appropriée, puisque le fait de négliger t_0 dans une loi du type Zeldovich-Elovich entraîne toujours, pour la transformée logarithmique, une distorsion de la droite vers les valeurs croissantes de $\Delta\emptyset$, contrairement au cas considéré.

4 - Cinétique de l'adsorption d'oxygène - Barrière de Schottky -

Afin d'expliquer la partie I de la figure 34, qui ne représente pas une loi du type Zeldovich-Elovich -conséquence d'une barrière de Mott- il est supposé qu'elle correspond à une adsorption entraînant la formation d'une barrière de Schottky, c'est-à-dire une variation parabolique de $\emptyset$ avec m . Dans ce cas, à partir de l'équation (IV.26), il vient :

$$\frac{d \sqrt{\Delta\emptyset}}{dt} = D' e^{-|e| \cdot \frac{\Delta\emptyset}{kT}} \quad (IV.28)$$

où D' est une constante.

L'équation (IV.28) ne peut pas être résolue. Aussi une méthode graphique a-t-elle été utilisée pour la vérifier.

En prenant le logarithme népérien de chaque membre de l'équation (IV.28),

il vient :

$$\text{Log} \left| \frac{d \sqrt{\Delta \emptyset}}{dt} \right| = \text{Log} |D'| - \left| e \right| \cdot \frac{\Delta \emptyset}{kT}$$

ou

$$2,3 \log \left| \frac{d \sqrt{\Delta \emptyset}}{dt} \right| = 2,3 \log |D'| - \left| e \right| \cdot \frac{\Delta \emptyset}{kT}$$

$$\log \left| \frac{d \sqrt{\Delta \emptyset}}{dt} \right| = \log |D'| - \frac{|e| \cdot \Delta \emptyset}{2,3 kT} \quad (\text{IV.29})$$

Il apparaît alors que $\log \left| \frac{d \sqrt{\Delta \emptyset}}{dt} \right|$ est une fonction linéaire de $\Delta \emptyset$. Il a donc été tracé le logarithme décimal de $\left| \frac{d \sqrt{\Delta \emptyset}}{dt} \right|$ en fonction de $\Delta \emptyset$, pour différentes valeurs de $\emptyset$ appartenant à la courbe expérimentale obtenue, dans la majeure partie du domaine I seulement.

Les points obtenus, dans ce domaine, se répartissent sur une droite, tracée par la méthode des moindres carrés (fig. 35), et dont la pente est de $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$, ce qui est, à 23 % près, la valeur de la pente théorique donnée, dans l'équation (IV.29) par $\frac{|e|}{2,3 kT}$, soit $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mV}^{-1}$.

Par contre, dans la partie II, les points ne se répartissent plus sur une droite, et ne vérifient donc pas la loi (IV.29).

Pour la partie I, l'accord semble satisfaisant avec le modèle de barrière de Schottky, en tenant compte du fait que, dans la résolution graphique, à l'erreur sur $\emptyset$ -de l'ordre de 5 %- vient s'ajouter l'erreur sur les valeurs de $\frac{d \sqrt{\Delta \emptyset}}{dt}$, au moins égale à 15 %, ces valeurs étant obtenues en traçant $\Delta \emptyset$ en fonction du temps et en prenant la pente en chaque point de la courbe.

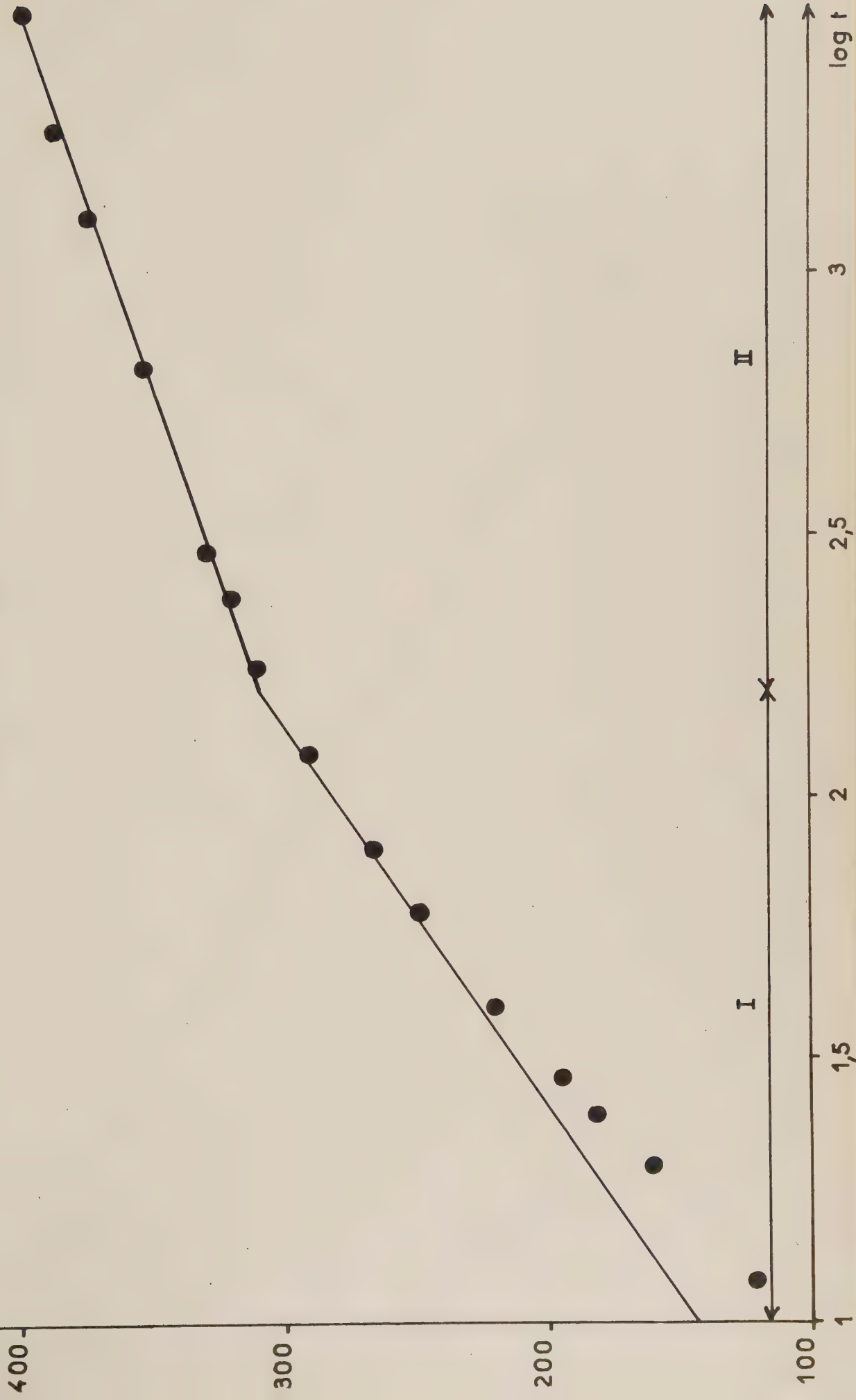
La loi cinétique, vérifiée dans la majeure partie du domaine I, n'est toutefois valable que pour

$$20 \text{ sec.} < t < 1 \text{ mn}$$

En effet, d'une part, le temps de réponse de l'appareillage électronique (12 sec) introduit une limite inférieure de validité. D'autre part, pour t supérieur à une minute environ, l'adsorption suivant le modèle de barrière de Schottky est pratiquement terminée, alors que l'adsorption suivant le modèle de barrière de Mott n'est plus négligeable. Il apparaît ainsi une zone intermédiaire (pour $< 1 \text{ mn} < t < 2 \text{ mn } 30 \text{ sec.}$) pour laquelle les deux types d'adsorption interviennent simultanément avec le même ordre de grandeur (pour la vitesse d'adsorption). Puis, au-delà de $2 \text{ mn } 30 \text{ sec.}$, l'adsorption suivant le modèle de barrière de Schottky devient totalement négligeable devant l'adsorption suivant le modèle de barrière de Mott. Il est montré dans le paragraphe suivant, comment ces deux types d'adsorption et leur importance relative au cours du temps peuvent être reliés à des niveaux donneurs dans le semiconducteur.

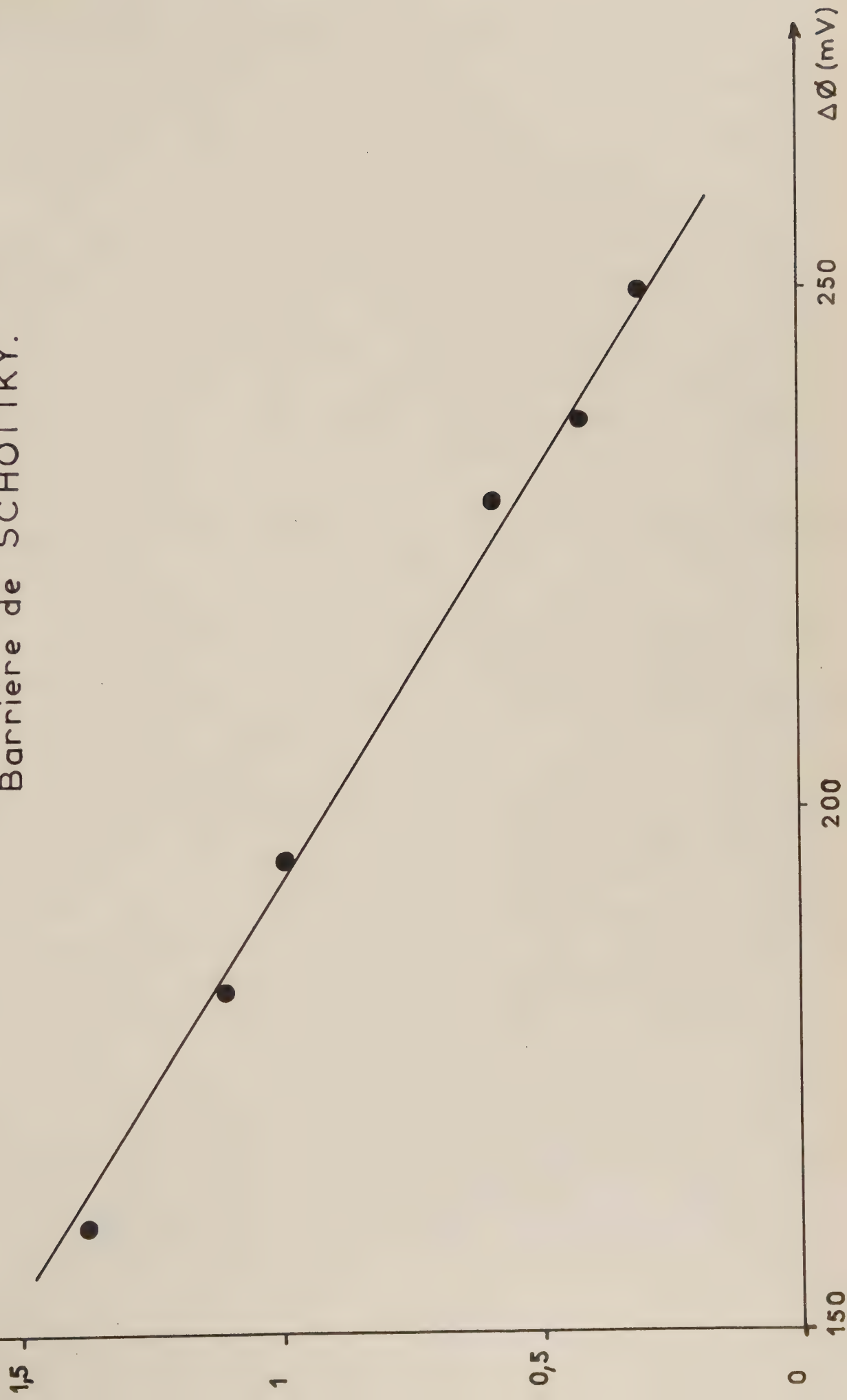
$\Delta\phi$ (mV)

FIGURE 34 - Cinétique de l'adsorption d'oxygène, à l'obscurité,
sur un échantillon de dioxyde de titane standard
Barrière de MOTT.



$\log \left| \frac{d\Delta\phi}{dt} \right|$

FIGURE 35 - Cinétique de l'adsorption d'oxygène, à l'obscurité,
sur un échantillon de dioxyde de titane standardis
Barrière de SCHOTTKY.





5 - Discussion et Interprétation des résultats

Il vient d'être montré que la cinétique de l'adsorption d'oxygène dépend, pour une large part, de la relation entre la variation de la hauteur de barrière et le recouvrement par les espèces chimisorbées. Le problème revient alors à justifier cette relation par des considérations physiques.

Rappelons que la barrière de Mott correspond au cas où les impuretés du niveau donneur du semiconducteur ne sont pas totalement ionisées. Il s'ensuit que ce type de barrière intervient, en général, au début de l'adsorption et à basse température, c'est-à-dire tant que le potentiel de surface V_s est de l'ordre de l'énergie d'ionisation des donneurs. Par contre, la barrière de Schottky intervient dans le cas où toutes les impuretés du niveau donneur sont ionisées, à la température d'adsorption. V_s est évidemment beaucoup plus grand que l'énergie d'ionisation des donneurs, celle-ci étant très faible (2 à 3/100 eV, ce qui correspond à 20 à 30 mV).

Ainsi, au cours de l'adsorption d'un gaz accepteur sur un semiconducteur n, la barrière de Mott intervient généralement au début de l'adsorption, et la barrière de Schottky en fin d'adsorption (27).

Dans le présent travail, c'est le phénomène inverse qui a été observé. Mais il est possible de montrer que ceci correspond à un semiconducteur n, dont les électrons libres sont fournis en majeure partie par deux niveaux donneurs, les impuretés de l'un étant totalement ionisées et celles de l'autre partiellement ionisées, à température ambiante.

Expérimentalement, il a été montré que la variation de V_s avec le recouvrement, était parabolique pour 20 sec. < t < 1 mn. Il faut donc admettre l'existence d'un niveau donneur dont toutes les impuretés sont ionisées à température ambiante, c'est-à-dire dont l'énergie d'ionisation E_{D1} est de quelques centièmes d'électron-volt seulement (très proche de la bande de conductivité). Cependant la barrière de Mott peut éventuellement intervenir, tant que $|e| \cdot V_s < E_{D1}$, E_{D1} correspondant à 20 à 30 mV, mais la cinétique qui s'en déduit est inobservable puisque, déjà à $t = 12$ sec. (temps de réponse initial de l'appareillage électronique), V_s est de 120 mV.

Par ailleurs, au bout de $t_1 = 2$ mn 30 sec. environ (où $V_s = V_{s1} = 310$ mV), l'apparition d'une loi cinétique du type Zeldovich-Elovich implique l'intervention d'une nouvelle barrière de Mott. Il faut donc admettre l'existence d'un second niveau donneur D_2 , dont l'énergie d'ionisation E_{D2} est supérieure au potentiel de surface V_{s1} , à l'instant t_1 , et lui reste légèrement supérieure à la fin de l'adsorption, qui est toujours du même type. Pour cette raison, E_{D2} est

probablement de 0,4 eV environ.

Le niveau donneur D_2 intervient aussi dès le début de l'adsorption, mais son énergie d'ionisation étant relativement grande, le nombre d'électrons libres qu'il fournit à la bande de conductivité en surface, à l'instant initial, est négligeable par rapport à celui fourni par le premier niveau donneur D_1 . Par contre, au bout d'une minute ($V_s = 250$ mV), sa contribution doit être prise en considération, puisque le nombre d'électrons libres provenant de l'ionisation des impuretés de D_1 , est devenu faible. C'est la raison pour laquelle, pour $1 \text{ mn} < t < 2 \text{ mn}$ 30 sec., il apparaît une région intermédiaire où l'influence de la barrière de Schottky, relative au premier niveau donneur, devient faible, et où celle de la barrière de Mott du second niveau donneur, augmente. Pour $t > 2 \text{ mn}$ 30 sec., pratiquement tous les électrons susceptibles d'être piégés par l'oxygène en surface proviennent de D_2 .

Enfin la cinétique correspondant à la région II, n'est pas suivie d'une cinétique où intervient une autre barrière de Schottky, ce qui indiquerait que l'énergie, correspondant au potentiel de surface V_{s1} , reste toujours de l'ordre de la grandeur de la chaleur d'adsorption initiale de l'espèce d'oxygène adsorbée (27).

Pour essayer d'identifier la ou les formes chimisorbées possibles, nos résultats ont été comparés avec ceux obtenus au laboratoire, dans d'autres travaux. Ainsi, il a été étudié, par DPC, la cinétique de l'adsorption d'oxygène sur des échantillons de dioxyde de titane, réduits thermiquement sous vide, à deux températures différentes (81). Lorsque l'anatase est traitée à 250°C pendant 15 heures, l'étude de l'adsorption d'oxygène montre que le travail d'extraction thermoélectrique du dioxyde de titane suit une loi du type Zeldovich-Elovich, en fonction du temps. Par contre, si le même traitement est effectué à 450°C , il apparaît une cinétique d'adsorption identique à celle décrite dans le paragraphe précédent.

La comparaison de ces deux expériences conduit à formuler deux interprétations possibles :

1) Avant dégazage et irradiation de l'échantillon sous vide, il existe à la surface de celui-ci une seule forme d'oxygène chimisorbé O^- . En effet, l'existence de la forme O^- est possible à température ambiante, d'après RAPOPORT (76). De plus, il a été récemment montré (82) que l'oxygène s'adsorbe soit sous forme atomique O , soit sous la forme O^- , à cette température. Donc l'oxygène peut être chimisorbé sous forme d'ions O^- , sur deux sortes de sites énergétiquement différents, sites 1 et sites 2, la liaison entre les O^- et les sites 1, étant beaucoup plus forte que celle entre les O^- et les sites 2. Au cours du dégazage à 250°C sous vide, une grande partie des O^- est libérée des sites 2,

tandis qu'une faible partie est libérée des sites 1. Dans ce cas, une adsorption ultérieure d'oxygène se produit principalement sur les sites 2, suivant une cinétique du type Zeldovich-Elovich, puisque les électrons proviennent du niveau donneur le plus profond O_2 .

Par contre, si la température de dégazage est de 450°C , pratiquement tous les sites des types 1 et 2 sont libérés. Une adsorption ultérieure d'oxygène se fait sur les sites des types 1 et 2, mais la vitesse d'adsorption sur les sites 1 étant très grande devant la vitesse d'adsorption sur les sites 2, la cinétique fait intervenir une barrière de Schottky au début de l'adsorption, puis une barrière de Mott lorsque l'adsorption sur les sites 2 n'est plus négligeable, par rapport à celle qui a lieu sur les sites 1.

2) Il est aussi possible de supposer que l'oxygène s'adsorbe à la surface de TiO_2 sous forme dissociée O^- sur les sites 1, et sous forme moléculaire O_2^- sur les sites 2 [cette forme ayant été identifiée par RPE dans un autre travail (12)], la liaison pour la forme adsorbée sur les sites 1 étant beaucoup plus forte que celle de la forme adsorbée sur les sites 2. Dans ce cas, le raisonnement précédent s'applique encore.

L'hypothèse 2) est cependant plus vraisemblable que l'hypothèse 1), étant donnée que la manière de s'adsorber pour l'oxygène (sous forme moléculaire ou dissociée) ne peut être imputée qu'à des sites énergétiquement différents.

En résumé, la seconde hypothèse est retenue comme l'une des interprétations possibles : l'adsorption d'oxygène a lieu, à température ambiante et quel que soit le traitement réducteur, sur deux sortes de sites énergétiquement très différents, entraînant la formation sur ces mêmes sites, de deux formes d'oxygène O^- et O_2^- . Suivant l'instant où la cinétique est observée -début ou fin d'adsorption- la variation du travail d'extraction thermoélectronique de TiO_2 peut être attribuée, avec une bonne approximation, respectivement à O^- et O_2^- , puisque dans chaque cas, la vitesse de chimisorption de l'une des formes est négligeable par rapport à l'autre. Enfin, lorsqu'une cinétique du type Zeldovich-Elovich est considérée, la variation de ϕ en fonction du temps ne permet pas de préciser, à priori, s'il s'adsorbe la forme O^- ou O_2^- , ou les deux à la fois, comme il est facile de le montrer, en utilisant l'équation (IV.27). Par contre, pour la barrière de Schottky, il est possible de montrer, à l'aide de l'équation (IV.28), que la loi qui en découle n'est vérifiable que pour une seule forme chimisorbée à la fois, ou bien pour l'adsorption simultanée de plusieurs formes, mais dont l'une est prépondérante.



C O N C L U S I O N S

Le travail exposé dans ce mémoire avait pour objet l'étude et la réalisation d'un dispositif expérimental permettant d'effectuer des mesures du travail d'extraction thermoélectronique du dioxyde de titane, sous irradiation ultraviolette, et en atmosphère contrôlée. A cet effet, un appareil, composé de trois parties, ayant chacune une fonction déterminée, a été mis au point :

- un système d'obtention du vide, par pompes cryogéniques à sorption, a été réalisé, système ne comprenant ni vanne graissée, ni manomètre à mercure, susceptible de contaminer l'atmosphère résiduelle.
- une cellule de mesure a été construite et expérimentée. Des essais préliminaires ont montré que l'électrode de référence utilisée garde une bonne stabilité sous irradiation, en atmosphère contrôlée aussi bien oxydante que réductrice, mais que l'emploi de filtres optiques est indispensable pour éliminer l'effet photoélectrique induit par une partie de la lumière ultraviolette, sur cette électrode.
- les mesures de différences de potentiel de contact ont été effectuées grâce à un système électronique réalisé au laboratoire, pour d'autres travaux ⁽¹⁴⁾. Il a été vérifié que ce système de détection assurait une précision très satisfaisante (quelques %), et une bonne reproductibilité (de l'ordre de 10 %).

Au moyen de cet appareillage, il a été étudié, par la méthode du condensateur vibrant, la cinétique des variations du travail d'extraction thermoélectronique du dioxyde de titane, préalablement traité par irradiation ultraviolette, sous vide, par adsorption et désorption de l'oxygène à sa surface. Il a été établi que, dans des conditions expérimentales précises, il est possible d'obtenir un état standard de référence, et une bonne reproductibilité de cet état.

Les cinétiques de l'adsorption d'oxygène sur deux sortes d'échantillon, l'un préalablement traité sous rayonnement ultraviolet, l'autre sans irradiation préalable, ont été comparées. Il en a été déduit l'existence de deux niveaux donneurs, situés à des profondeurs différentes dans la bande interdite, et dont les électrons interviennent dans l'adsorption de l'oxygène. Il a été proposé, en conséquence, l'existence de deux formes d'oxygène chargées, à la surface de l'échantillon, sur deux types de sites énergétiquement différents. Enfin, il n'a pas été précisé la nature de ces sites, soit défauts de structure, soit états intrinsèques de la surface.

Il est donc intéressant, par la suite, d'effectuer d'autres études ayant pour but de mettre en évidence le rôle joué par chacun de ces états. Ainsi une telle connaissance, associée à des études de l'adsorption d'oxygène sous irradiation ultraviolette, et dans les mêmes conditions, doit permettre d'apporter des informations sur les mécanismes de la photocatalyse hétérogène, qui a été récemment étudiée ⁽¹³⁾.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

A - Semiconducteurs électroniques

E. SPENKE. Dunod - Paris 1959

B - Semiconductor surfaces

A. MANY, Y. GOLDSTEIN and N. B. GROVER. North-Holland Publishing Company - Amsterdam 1971

C - Photoconductivity of solids

R. H. BUBE. J. Wiley and Sons - New York 1960

D - Photoconductivité - Modèles et problèmes annexes

A. ROSE. Monographie Dunod - Paris 1966

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. LANGMUIR, Trans. Fara. Soc. 1921, 17, 617.
- [2] H. S. TAYLOR, Z. Elektrochem. 1929, 35, 542.
- [3] P. AIGRAIN et C. DUGAS, Z. Elektrochem. 1952, 56, 363.
- [4] P. B. WEISZ, J. Chem. Phys. 1952, 20, 1483.
- [5] K. HAUFFE et H. J. ENGELL, Z. Elektrochem. 1952, 56, 366.
- [6] M. BOUDART, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1531.
- [7] Th. VOLKENSTEIN, Théorie électronique de la catalyse sur les semiconducteurs. Masson et Cie - Paris 1961.
- [8] A. TERENCE, J. Physic. Chem. (U.S.S.R.), 1935, 6, 189.
- [9] A. TERENCE, Probl. Kin. Kata., 1955, 8, 17.
- [10] A. TERENCE, J. Chim. Phys. 1957, 54, 114.
- [11] H. COURBON, J. R. MARTIN, F. JUILLET, S. J. TEICHNER, Colloque franco-allemand Lyon-Tübingen, Lyon, septembre 1969.
- [12] P. MERIAUDEAU, Thèse - Lyon 1970.
- [13] M. FORMENTI, F. JUILLET, S.J. TEICHNER, C. R. Acad. Sc., 1970, 270 C, 138.
- [14] J. R. MARTIN, Thèse - Lyon 1971.
- [15] W. HEITLER et F. LONDON, Z. Phys. 1927, 44, 455.
- [16] F. BLOCH, Z. Phys. 1928, 52, 555.
- [17] A. H. WILSON, Proc. Roy. Soc. London A, 1931, 133, 458.
- [18] R. L. KRONIG and N. G. PENNEY, Proc. Roy. Soc. London A, 1931, 130, 499.

- [19] A. ROSE, Photoconduction. Modèles et problèmes annexes. Monographie Dunod Paris 1966, p 2.
- [20] E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamique - Dunod 1965.
- [21a] E. SPENKE, Semiconducteurs électroniques - Dunod - Paris 1959, p 292.
- [21b] Ibid., p 298.
- [21c] Ibid., p 324.
- [22] A. MANY, Y. GOLDSTEIN, and N. B. GROVER, North-Holland Publishing Company Amsterdam 1971, p 81.
- [23] J. BARDEEN, Phys. Rev. 1947, 71, 717.
- [24] I. TAMM, Phys. Z. Sovjet. 1932, 76, 849.
- [25] K. HAUFFE, H. GLANG et H. J. ENGEL, Z. Phys. Chem. 1952, 201, 223.
- [26] J. E. GERMAIN, C. R. Acad. Sc. 1954, 238, 345.
- [27] J. E. GERMAIN, J. Chim. Phys. 1954, 51, 691.
- [28] M. PRETTRE, Catalyse et Catalyseurs. Collection "Que sais-je" P.U.F. 1961.
- [29] Th. VOLKENSTEIN, J. Chim. Phys., 1957, 54, 181.
- [30] R. H. BUBE, Photoconductivity of solids - J. Wiley and Sons - New York 1960 p 53.
- [31] J. P. BONNELLE, M. GUELTON, J. P. BEAUFILS - à paraître.
- [32] Th. VOLKENSTEIN et S. M. KOGAN, J. Chim. Phys. 1958, 55, 483.
- [33] Th. VOLKENSTEIN et I. V. KARPENKO, Recueil des propriétés industrielles des semiconducteurs 1962, p 114.
- [34] A. TERENCE et Yu. P. SOLOVITSYN, Disc. Farad. Soc. 1956, 28, 28.
- [35] T. DELCHAR, A. EBERHAGEN, F. C. TOMPKINS, J. Scien. Instr. 1963, 40, 105.
- [36] J. M. THUILLIER, Ann. Phys. 1960, 855.
- [37] J. P. BEAUFILS, thèse, Lille 1964.
- [38] J. C. P. MIGNOLET, Disc. Farad. Soc., 1966, 35, 1277.
- [39] R. SCHUTTLER, Rapport C.E.A. 1962, Département des Piles.
- [40] K. C. CAMPBELL, J. S. HISLOP, J. Cata. 1969, 13, 12.
- [41] F. JUILLET, Techniques et applications de l'ultra-vide - Masson et Cie 1969
- [42] A. A. HOLSCHEER, Surf. Sc. 1966, 4, 89.
- [43] E. E. HUBER, App. Phys. Lett., 1966, 8, 169.
- [44] J. C. RIVIERE, App. Phys. Lett., 1966, 8, 172.
- [45] W. H. M. SACHTLER, G. H. J. DORGELO, A. A. HOLSCHEER, Surf. Sc. 1966, 5, 221
- [46] V. A. LYANDO, Yu. A. ALABUZKOV, I. S. SAZANOVA, Kin. Kata. 1962, 3, 794.
- [47] F. JUILLET, Communication personnelle.
- [48] N. A. SURPLICE and R. J. D'ARCY, J. Sc. Instr. 1970, 3, 477.
- [49] J. C. RIVIERE, Proc. Phys. Soc. 1962, 80, 116.
- [50] B. J. HOPKINS, K. R. PENDER, Brit. J. Appl. Phys. 1966, 17, 281.
- [51] R. E. SIMON, Phys. Rev. 1959, 116, 613.

- [52] R. J. D'ARCY and N. A. SURPLICE, Brit. J. App. Phys. 1970, 3, 482.
- [53] P. VERNIER, E. COQUET, E. BOURSEY, C. R. Acad. Sc. 1967, 264 B, 986.
- [54] R. CAILLAT, J. P. CUER, J. ELSTON, F. JUILLET, R. POINTUD, M. PRETTRE, S. J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. 1959, 152.
- [55] D. A. MELNICK, J. Chem. Phys. 1957, 26, 1136.
- [56] R. D. SHANNON, J. App. Phys. 1964, 35, 3414.
- [57] P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, tome IX, 1963, p 96.
- [58] W. R. HOSLER, R. G. BRECKENRIDGE, J. Res. Nat. Bur. Stand. 1952, 49, 65.
- [59] J. RUDOLPH, Z. Naturforsch 1959, 14 a, 727.
- [60] F. JUILLET, J. LONG, S. J. TEICHNER, Rev. Hautes Temp. Réfract. 1965, 2, 163.
- [61] M. CHE, thèse, Lyon 1968.
- [62] G. PERNY, R. LORANG, J. Chim. Phys. 1966, 63, 823.
- [63] D. C. CRONMEYER, Phys. Rev. 1952, 87, 876.
- [64] P. MERIAUDEAU, M. CHE, P. C. GRAVELLE, S. J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. 1971, 13.
- [65] S. J. ROGUINSKII, Ya. ZELDOVICH, Acta Physicochem. U.R.S.S., 1934, 1, 554.
- [66] S. J. ELOVITCH, G. M. ZHABROVA, Zhur. Fiz. Khim. 1938, 13, 1761.
- [67] E. Kh. ENIKEEV, Propriétés superficielles des semiconducteurs. Acad. Sci. U.R.S.S. Ed., 1962, 55.
- [68] E. N. FIGUROVSKAYA, Probl. Kin. Kata. Akad. Nauk. SSSR, 1968, 12, 149.
- [69] E. N. FIGUROVSKAYA, V. F. KISSELEV, F. F. VOLKENSTEIN, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1965, 161, 1142.
- [70] A. TERENCE and Yu. P. SOLONITZIN, Disc. Far. Soc. 1959, 28, 28.
- [71] Yu. P. SOLONITZYN, J. Chim. Phys. U.R.S.S. 1958, 32, 2142.
- [72] H. MOZZANEGA, Résultats non publiés.
- [73] P. WEULERSSE, M. BALKANSKI, P. AIGRAIN, C. R. Acad. Sc. 1960, 250, 1246.
- [74] T. IIDA, et H. NOZAKI, Bull. Chem. Soc. Jap. 1969, 42, 243.
- [75] D. MIKHEIKIN, A. I. MASCHENKO et V. B. KAZANSKII, Kin. Kata. 1967, 8, 1363.
- [76] V. L. RAPOPORT, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1963, 153, 871.
- [77] R. D. IYENGAR, M. CODELL, J. S. KARRA et J. TURKEVICH, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 5055.
- [78] LU TUN SIN et V. L. RAPOPORT, Vest. Len. Univ. 1966, 10, 45.
- [79] V. B. KAZANSKII, D. V. NIKITINA, G. B. PARISKII et V. F. KISSELEV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1963, 151, 369.
- [80] P. F. CORNAZ, J. H. C. VAN HOOF, F. J. PLUIJM et G. C. A. SCHUITT, Disc. Far. Soc. 1966, 41, 290.
- [81] J. R. MARTIN, Résultats non publiés
- [82] M. FORMENTI, H. COURBON, F. JUILLET, A. A. LISSATCHENKO, J. R. MARTIN, P. MERIAUDEAU et S. J. TEICHNER, J. Vac. Techno. 1972 - à paraître.

Vu

Les Membres du Jury :

MM. S.-J. TEICHNER

C. EYRAUD

M. PRETTRE

P. RICOL

F. JUILLET

Vu et approuvé

Le Directeur de l'U.E.R.
de Chimie et Biochimie

Mle D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 18 février 1972

Le Président de l'Université

Claude Bernard

J. BOIDIN



